N° D'ORDRE : D. I. 50

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Pierre GIRARD
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié-ès-Sciences

ETUDE PHYSIQUE ET CHIMIQUE D'ALLIAGES SUPRACONDUCTEURS : ALLIAGES VANADIUM-GALLIUM, ALLIAGES TERNAIRES, ALLIAGE NIOBIUM-ÉTAIN

Soutenue le 8 mai 1970 devant la commission d'examen

M. R. RAMBAUD *Président*
M. L. AVAN
M. M. CAPESTAN
M. R. COMBE
Membres du Jury

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548424_0003

N° D'ORDRE : D. I. 50

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE

DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Jean-Pierre GIRARD
Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licencié-ès-Sciences

ETUDE PHYSIQUE ET CHIMIQUE D'ALLIAGES SUPRACONDUCTEURS : ALLIAGES VANADIUM-GALLIUM, ALLIAGES TERNAIRES, ALLIAGE NIOBIUM-ÉTAIN

Soutenue le 8 mai 1970 devant la commission d'examen

M. R. RAMBAUD *Président*
M. L. AVAN
M. M. CAPESTAN
M. R. COMBE
Membres du Jury

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

-:-:-:-

PROFESSEURS

M.	RAMBAUD René	Chimie
M.	BLANC Eugène	Mathématiques Pures
M.	ROQUES Maurice	Géologie
M.	LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale
M.	RAOULT Gaston	Physique
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M.	AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Mle	BERTHET Ginette	Physique
M.	LOISEAU Jean	Botanique
M.	COMBE René	Physique
M.	de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme	AVAN Madeleine	Physique
Mle	DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale
M.	VIALLARD André	Chimie
M.	KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M.	GUILLAUME Marcel	Algèbre
M.	COMBE Jean	Physique
M.	HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M.	L'HERITIER Philippe	Génétique
M.	VESSIERE Roger	Chimie Organique
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	BERNARD Maurice	Physique
M.	JOYON Louis	Zoologie I.U.T.

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BATHIER Marcel	Physique
Mle	DUCHER Suzanne	Chimie
M.	FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M.	MARTINET Pierre	Chimie
M.	MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M.	CAPESTAN Michel	Chimie
M.	LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M.	THOMAS Jean	Physique
M.	ISABELLE Didier	Physique
M.	CAUBERE Paul	Chimie
M.	ROCHE Jean	Physique I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES

M.	SOULAGE René	Géophysique Générale
M.	DUFAURE Jean Pierre	Zoologie
M.	BAIRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M.	COURDUROUX Jean-Claude	Botanique
M.	GRAIN Jean	Zoologie
Mme	DESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M.	JEAN Claude	Physiologie Animale
M.	LE THAN PHONG	Mathématiques Pures
M.	MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M.	VELLEY Georges	Psycho-Physiologie
M.	COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M.	LEMAIRE Jacques	Chimie
M.	CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M.	BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M.	CADORET Robert	Physique
M.	LE MEN Jean-François	Physique
M.	GAGNY Claude	Géologie
M.	GUILLOT Albert	Biologie Appliquée - I.U.T.
M.	NIGOND	Agronomie - I.U.T.

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. COFFI N'KETSIA Barben Jean	Mathématiques Pures
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. FANGUIN René	Physique - I.U.T.
M. LETAC	Informatique - I.U.T.

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

Ce travail a été effectué au laboratoire de Physique théorique de la Faculté des Sciences de Clermont. Je tiens à remercier Monsieur le Professeur René Combe qui a bien voulu en assurer la direction. Qu'il trouve ici le témoignage de ma respectueuse gratitude et de mon profond dévouement.

Monsieur le Professeur Rambaud, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont, a bien voulu accepter la présidence du jury. Je le prie de trouver ici l'expression de mes sentiments reconnaissants pour son enseignement que j'ai eu le privilège d'apprécier, au cours des trois années de scolarité à l'Ecole de Chimie.

Messieurs les Professeurs Avan et Capestan m'ont fait l'honneur d'être membres du jury, je leur adresse mes sincères remerciements.

Je tiens également à remercier la Direction du Commissariat à l'Energie Atomique qui m'a alloué une bourse-thèse pendant la durée de ce travail, le Centre de Limeil pour l'aide materielle qu'il nous a apportée, les Ingénieurs du service de Physique générale de ce centre : Messieurs Bernard et Biscarel, qui ont suivi mes recherches.

Je remercie également Monsieur le Doyen Meyniel qui a bien voulu me permettre d'utiliser la programma 101 de son laboratoire, pour effectuer les calculs de rayons X.

Madame Moulin, Messieurs Syre et Adenis du Centre de Recherches Métallurgiques de Vœrppe, m'ont donné de très utiles conseils, je les en remercie vivement.

C'est également pour moi un devoir particulièrement agréable de témoigner ma gratitude : à mes camarades de laboratoire qui m'ont aidé et conseillé au cours de ce travail, et notamment Messieurs Wick, Fabre et Puvinel qui ont bien voulu se charger des mesures de supraconductivité; aux techniciens qui ont réalisé les montages et en particulier Monsieur Bonnefille ; enfin à Mesdames Chabanne et Gaudy, à Mademoiselle Molle, qui ont assuré la dactylographie de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I :

A) - Propriétés magnétiques des supraconducteurs 1

B) - Théories de London, Pippard, de Ginzburg Landau, de Bardeen Cooper et Schrieffer 4

CHAPITRE II :

A) - Les règles empiriques constatées par Matthias 18

B) - Les éléments et les alliages supraconducteurs 22

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I :

Rappel bibliographique des études faites sur V_3Ga 32

CHAPITRE II :

Préparation d'échantillons binaires $V_x Ga_{1-x}$, et d'échantillons ternaires $V_3Si_xGe_{1-x}$, $V_3Ga_x Ge_{1-x}$, $V_3Ga_x Si_{1-x}$ 36

CHAPITRE III :

Mesure des températures critiques d'échantillons V_xGa_{1-x} ... 40

CHAPITRE IV :

Etude des échantillons aux rayons X 43

./...

.../.

CHAPITRE V :

Dosage des alliages V-Ga 45

CHAPITRE VI :

Résultats 47

CHAPITRE VII :

Résultats concernant les composés ternaires 62

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE I :

Généralités sur la résistivité 69

CHAPITRE II :

Elaboration des échantillons 72

CHAPITRE III :

Mesure de résistivité 78

CHAPITRE IV :

Résultats 80

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE I :

Effet de l'irradiation sur les supraconducteurs 93

CHAPITRE II :

Elaboration de fils 101

CHAPITRE III :

Mesure des caractéristiques critiques des échantillons filiformes..... 105

CHAPITRE IV :

Résultats 107

- I N T R O D U C T I O N -

-:-:-:-

Depuis les premiers essais de mise en application du phénomène remarquable que constitue la supraconductivité, de nombreuses recherches ont été effectuées en vue d'obtenir des matériaux pouvant transporter des densités de courant élevées, alors qu'ils sont soumis à des champs magnétiques intenses. Ces matériaux,à l'heure actuelle,sont au nombre de cinq. Il s'agit des alliages niobium-titane, niobium-zirconium, Nb_3Sn, V_3Ga et V_3Si.

Dans la première partie, nous avons rappelé les propriétés magnétiques des supraconducteurs de première et deuxième espèce, les différentes théories de l'état supraconducteur et enfin les règles empiriques constatées par Matthias pour les métaux, alliages et composés.

Nous nous sommes attachés dans une deuxième partie à l'étude du système vanadium-gallium ; les différentes études consacrées à cet alliage sont particulièrement contradictoires. Nous avons précisé le nombre des composés du système vanadium-gallium et nous avons étudié l'influence de la concentration en gallium sur la température de transition du composé V_3Ga. Nous nous sommes également consacrés dans cette deuxième partie, à l'étude de systèmes ternaires de composés du type A_{15}.

Dans une troisième partie, notre recherche a porté sur la résistivité d'alliages supraconducteurs. Cette étude nous avait été proposée par le Commissariat à l'Energie Atomique en vue de la construction d'un interrupteur supraconducteur.

Enfin, dans une quatrième partie, nous avons étudié les influences de l'irradiation par des électrons sur les caractéristiques de fils supraconducteurs obtenus par la méthode de Kunzler.

P R E M I E R E - P A R T I E

-:-:-:-:-:-

- C H A P I T R E I -

-:-:-

A) - PROPRIETES MAGNETIQUES DES SUPRACONDUCTEURS

B) - THEORIES DE LONDON, PIPPARD, GINZBURG-LANDAU, BARDEEN COOPER ET SCHRIEFFER

A) - PROPRIETES MAGNETIQUES DES SUPRACONDUCTEURS

Les matériaux supraconducteurs peuvent être classés en deux catégories dont chacune est caractérisée par un comportement particulier lorsque le métal ou l'alliage est soumis à une excitation magnétique H.

I - LE COMPORTEMENT DES SUPRACONDUCTEURS DE PREMIERE ESPECE OU SUPRACONDUCTEURS DOUX :

Ils sont caractérisés par une conductivité parfaite et par l'exclusion totale du champ magnétique (effet Meissner) ceci pour :

a) une température $T < Tc$

b) un champ $B < Bc$

./...

Le domaine d'existence de l'état supraconducteur est défini pour un tel corps en fonction de sa température T et de l'excitation H du champ appliqué par la courbe de la figure I. Il y a coïncidence des transitions résistive et magnétique (c'est-à-dire apparition de la résistivité et disparition de l'effet Meissner pour le même champ).

II - LES SUPRACONDUCTEURS DE DEUXIEME ESPECE OU SUPRACONDUCTEURS DURS

Soumis à un champ magnétique B croissant, ils ont un comportement beaucoup plus complexe que les précédents. On définit un comportement idéal de deuxième espèce, c'est-à-dire un comportement reversible, pour des échantillons parfaitement homogènes, sans irrégularités du réseau métallique.

a) - On a conductivité parfaite et effet Meissner pour $T < Tc$ et pour B inférieur à une première valeur critique du champ Bc_1, dit champ magnétique critique inférieur.

b) - Au delà de Bc_1 il y a pénétration progressive des lignes de force. Il y a effet Meissner partiel, ce qui implique l'existence de courants permanents dans l'échantillon. Cette situation persiste dans le domaine de champ $Bc_1 < Bc < Bc_2$. On dit que l'échantillon se trouve dans un état mixte (ou encore état tourbillonnaire) cet état est constitué par un réseau de filaments de flux traversant le matériau, mais, macroscopiquement, on peut considérer un corps dans l'état mixte comme entièrement supraconducteur. Bc_2 est dit champ critique supérieur. Il peut être très élevé, ce qui fait l'intérêt de tels composés.

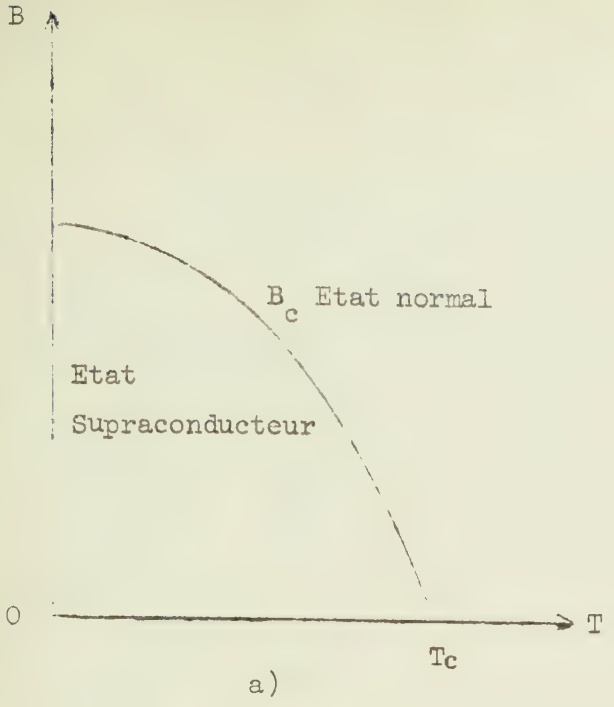
c) - Au delà de Bc_2 : il n'y a plus d'expulsion du flux ; l'aimantation est nulle, le matériau est devenu normal dans son ensemble. Toutefois, la supraconductivité n'est pas complètement détruite ; dans un intervalle $Bc_2 < B < Bc_3$, il subsiste sur tout, ou partie de la surface du spécimen, un tégument supraconducteur d'une épaisseur de l'ordre de 1 000 Å. Le champ critique de surface Bc_3 est généralement voisin de $1{,}7\ Bc_2$

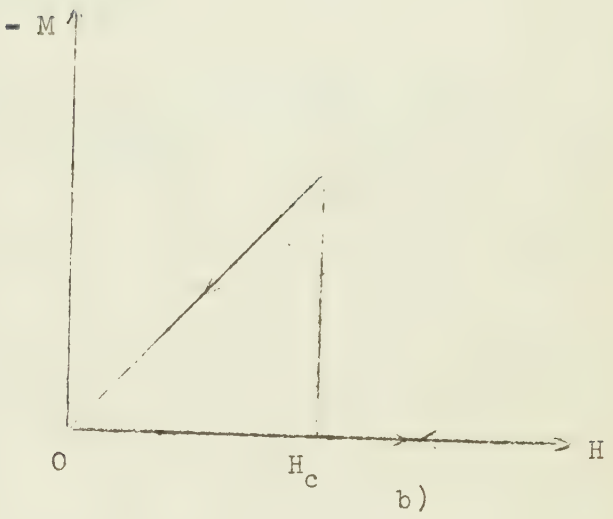
d) - Au delà de Bc_3 , le matériau est alors entièrement normal.

On peut admettre pour cette catégorie de supraconducteurs que la transition a lieu généralement pour un champ $B = Bc_2$, à condition que l'échantillon soit parcouru par une faible densité de courant. L'apparition de la résistivité est beaucoup moins brutale que pour un supraconducteur de première espèce.

Les figures suivantes résument ces principales propriétés.

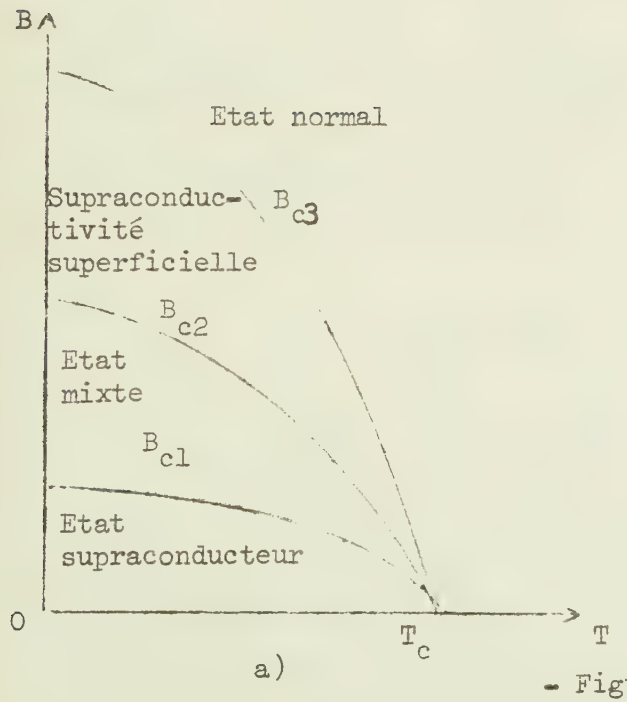
./...

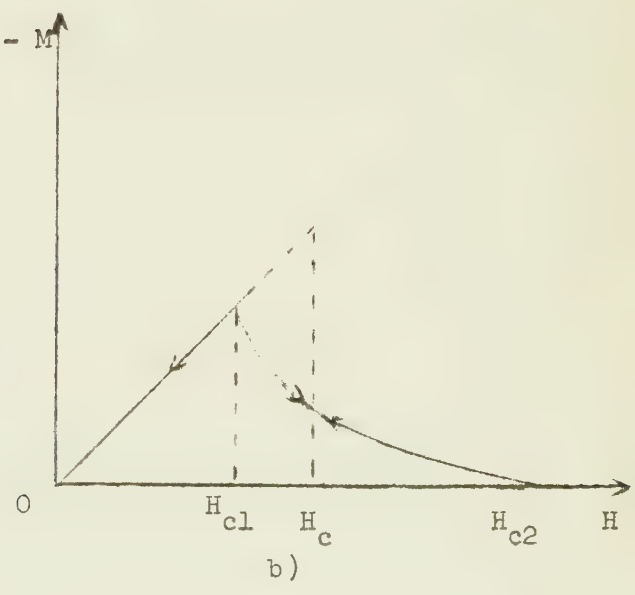




- Figure 1 -

(Supraconducteurs de première espèce)





- Figure 2 -

(Supraconducteurs de deuxième espèce)

Figures I (a) et II (a) représentent la variation des champs critiques en fonctio de la température.

Figure I (b) et II (b) représentent l'aimantation en fonction de l'excitation

B) - LES DIFFERENTES THEORIES

Actuellement de nombreuses théories sont en compétition pour expliquer l'ensemble de ce phénomène extraordinaire connu depuis cinquante ans. Les explications fournies par les théories récentes, bien qu'encore incomplètes ont permis de montrer que la supraconductivité n'est pas une étrangeté sans intérêt physique, mais au contraire un phénomène fondamental lié à de nombreux problèmes.

Nous allons essayer, sans trop de formalisme mathématique, de résumer l'essentiel des principales théories modernes. L'usage ayant fait admettre de les désigner par des initiales.

F.H.L. Modèle de F. et H. London (1935).

F.P. Propagation de la phase supraconductrice de Faber et Pippard (1953).

G.C. Traitement thermodynamique de Gorter et Casimir (1934).

G.L.A. Théorie phénomélogique de Ginzburg et Landau (1950) et Abrikosov (1957).

B.C.S. Théorie de Bardeen Cooper et Schrieffer (1957).

I - THEORIE DE LONDON : LONGUEUR DE PENETRATION (5)

En 1935, afin de rendre compte du comportement électromagnétique d'un supraconducteur, F. et H. London proposèrent d'ajouter aux équations de Maxwell les deux relations suivantes :

$$\lambda_L^2 \ \vec{rot}\ \vec{J}_s + \vec{H} = 0 \qquad (1)$$

$$\frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} - \frac{1}{\mu_o \lambda_L^2} \vec{E} = 0 \qquad (2)$$

où J_s est la densité de courant relative aux électrons supraconducteurs et λ_L un paramètre ayant la dimension d'une longueur. Ces deux équations relient la densité de courant aux champs électrique et magnétique. De plus ils admettent la possibilité d'existence simultanée d'électrons normaux (densité de charge désignée par ρ_n) et d'électrons supraconducteurs (densité de charge désignée par ρ_s), avec à la fois un courant normal (densité de courant $\vec{J}_n$) et un courant supraconducteur (densité de courant $\vec{J}_s$).

La densité de charge totale :

$$\rho = \rho_n + \rho_s \qquad (3)$$

La densité de courant totale :

$$\vec{J} = \vec{J}_n + \vec{J}_s \qquad (4)$$

L'introduction de ces hypothèses dans le développement des équations de Maxwell conduit à l'équation de London :

$$\vec{B} + \lambda_L^2 \; \vec{rot}\, \vec{rot}\, \vec{B} = 0 \qquad (5)$$

valable en régime stationnaire.

La résolution de cette équation confirme le résultat expérimental relatif au comportement diamagnétique (effet Meissner) et permet de montrer que le champ magnétique décroît exponentiellement sur une distance de l'ordre de λ_L, lorsqu'on pénétre dans la matière supraconductrice, dans la direction Ox normale à la surface soit :

$$Bx = B_o \exp\left(\frac{x}{\lambda_L}\right) \qquad (6)$$

λ_L profondeur de pénétration définie par :

$$\lambda_L = \left(\frac{m}{\mu_o \, n_s \, e^2}\right)^{1/2} \qquad (7)$$

e : charge de l'électron

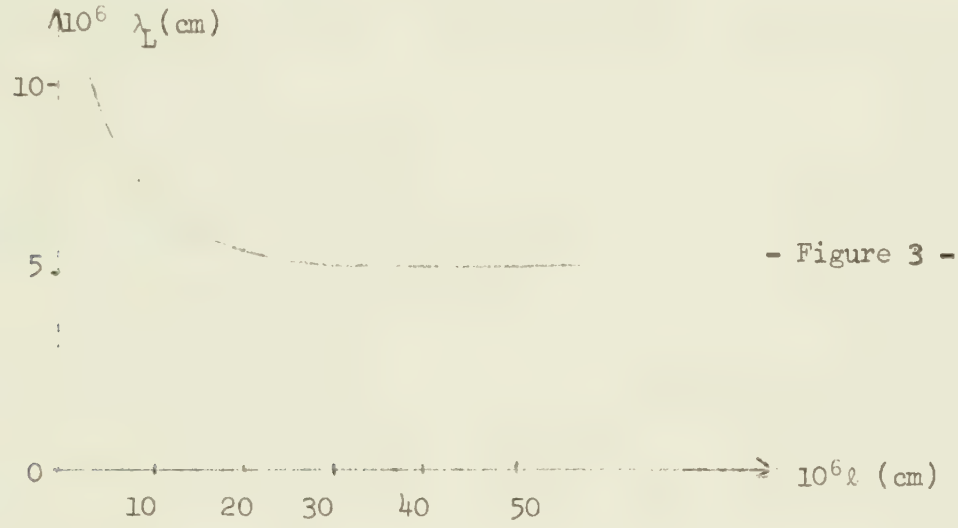
n_s : nombre d'électrons supraconducteurs par unité de volume

m : masse effective des électrons

II - LONGUEUR DE COHERENCE - THEORIE DE PIPPARD (6)

Pippard a montré que la théorie de London n'est pas satisfaisante pour les supraconducteurs de première espèce. Ainsi le paramètre λ_L varie beaucoup avec la teneur en impuretés, alors que les grandeurs intervenant

dans la formule définissant λ_L varient elles-mêmes peu (m et n_s dépendent peu de ℓ). On trouve expérimentalement pour une série d'alliages dilués d'indium dans l'étain que les variations de λ_L en fonction du libre parcours moyen ℓ des électrons peuvent devenir importantes à partir d'un certain seuil. Le libre parcours moyen dépend beaucoup des impuretés.



- Figure 3 -

Pour faire intervenir le libre parcours moyen des électrons dans l'expression de la profondeur de pénétration Pippard propose d'introduire un paramètre ξ ayant les dimensions d'une longueur et appelé longueur de cohérence. ξ est défini par la relation :

$$\frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi_o} + \frac{1}{\alpha \ell} \qquad (8)$$

où ξ_o est une longueur caractéristique du métal et α un coefficient numérique fixé empiriquement à la valeur 0,8.

Ce paramètre joue un rôle très important. Il caractérise le corps supraconducteur ; suivant sa valeur on peut donner une classification des composés supraconducteurs.

Composés du type I ou supraconducteurs de Pippard

On a :

$$\xi >> \lambda_p \qquad (9)$$

./...

La théorie de London n'est plus valable on a :

$$\lambda_p^3 \simeq 0{,}28 \ \xi_o \ \lambda_L^2 \qquad (10)$$

expression d'autant mieux vérifiée que ξ est plus grand. La théorie microscopique de la B.C.S. permet d'évaluer directement ξ_o.

Composés du type II : ils correspondent au cas où :

$$\xi << \lambda_p \qquad (11)$$

La théorie de London est satisfaite si l'on remplace λ_L par :

$$\lambda_p = \lambda_L \sqrt{\frac{\xi_o}{\xi}} \qquad (12)$$

Pour les métaux de transition (Nb) ou des composés tels que Nb_3Sn

$$\ell \to \infty \qquad \xi \simeq \xi_o \qquad \text{on a} \qquad \lambda_p = \lambda_L \qquad (13)$$

A partir d'un supraconducteur de première espèce on peut former des alliages du type II.

Dans ce cas :

$$\ell \to 0 \text{ et } \xi \to \alpha \ell \text{ on a } \lambda_p = \sqrt{\frac{\xi_o}{\ell}} \ \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \ \lambda_L \qquad (14)$$

III - <u>THEORIE DE GINZBURG - LANDAU</u> (7)

Cette théorie est basée sur des considérations d'ordre thermodynamique.

En 1950 Ginzburg et Landau proposèrent une description phénoménologique de la supraconductivité, qui comme celle de Pippard, modifie la rigidité du paramètre d'ordre. Leur théorie introduit une fonction d'onde associée aux électrons supraconducteurs telle que

$$|\psi|^2 = n_s \qquad (15)$$

où n_s est la densité d'électrons supraconducteurs

Cette fonction est supposée varier graduellement sur une certaine distance que l'on peut rapprocher de la longueur de cohérence déjà introduite par Pippard.

Afin de relier ψ à l'excitation appliquée et à l'énergie libre, Ginzburg et Landau modifient cette dernière en ajoutant au terme habituel $\frac{\mu_o H_c^2}{2}$ un terme supplémentaire relié au gradient de ψ. Ils obtiennent deux équations d'équilibre dont la résolution doit donner la représentation spatiale du paramètre d'ordre, ainsi que celle du champ magnétique dans le supraconducteur. Ces équations n'ont pu être résolues que dans le cas simple de la plaque soumise à un champ extérieur uniforme et perpendiculaire à ses faces.

En cours de résolution ils introduisent un nouveau paramètre κ sans dimension, défini par

$$\kappa = \sqrt{2}\ \frac{e}{\hbar}\ \mu_o\ H_c\ \lambda_o^2 \qquad (16)$$

κ, λ_o et H_c sont les trois paramètres de cette théorie que l'on peut déterminer expérimentalement.

ψ_o : paramètre d'ordre en champ nul.
H_c : excitation critique pour un échantillon massif.
λ_o : profondeur de pénétration dans la limite des champs faibles.

Nous avons vu précédemment que l'addition d'impuretés augmentait λ_o pour un échantillon massif ce qui affecte ψ_o et κ. Enfin nous verrons plus loin que la théorie permet de déterminer une valeur particulière de κ qui définira les deux types de supraconducteurs.

IV - TRAITEMENT THERMODYNAMIQUE DE GORTER ET CASIMIR : (valable pour les supraconducteurs de première espèce et pour les supraconducteurs de deuxième espèce en dessous de Bc_1). (8)

En 1934 Gorter et Casimir ont étudié la transition de phase des supraconducteurs du point de vue thermodynamique ; ils montrent que le potentiel de Gibbs ne varie pas pendant la transition : état supraconducteur, état normal (sous l'action d'un champ H_c). Ils en tirent que l'expulsion du champ magnétique extérieur, hors du supraconducteur augmente son énergie libre de $1/2\ \mu_o H_c^2$ par unité de volume.

./...

.../.

On a :

$$G_S(B_c) = G_S(0) + \frac{1}{2\mu_o} B_c^2 = G_n(B_c) = G_n(0) \qquad (17)$$

$$G_n(0) - G_S(0) = \frac{1}{2\mu_o} B_c^2 \qquad (18)$$

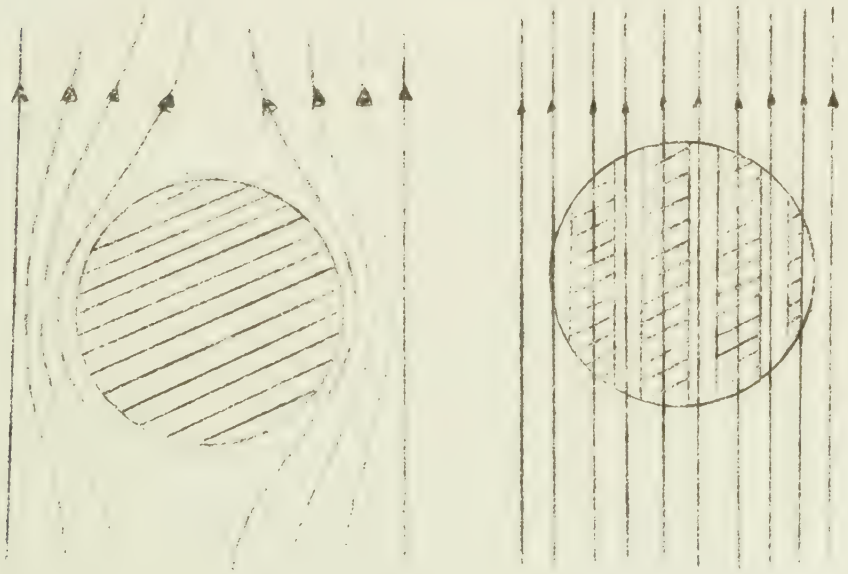
pour un champ extérieur $B < B_c$ on a :

$$G_S(B) = G_S(0) + \frac{B_c^2}{2\mu_o}$$

V - ENERGIE SUPERFICIELLE :

A) - ENERGIE SUPERFICIELLE (9)

L'augmentation d'énergie libre de la valeur de $\frac{1}{2} \mu_o H_c^2$ par unité de volume entre les états décrits précédemment résulte de la distorsion des lignes de flux.



- Figure 4 -

./...

Si l'on suppose maintenant l'échantillon découpé en fines tranches alternativement supraconductrices et normales parallèlement au champ magnétique appliqué le flux peut pénétrer les régions normales et si les tranches supraconductrices sont inférieures à la profondeur de pénétration, le flux peut également les traverser. Les parties normales doivent être plus étroites que les parties supraconductrices du fait que la plus grande partie du corps se trouve à l'état supraconducteur. Puisque le flux magnétique traverse maintenant l'échantillon sans distorsion, l'énergie magnétique est très petite. L'état mixte aura par suite une énergie inférieure à l'état diamagnétique. Dans l'état mixte l'énergie magnétique est seulement une fraction de $\frac{B_c^2}{2\mu_o}$, cet état persistera pour des champs magnétiques très élevés avant que cet état devienne énergétiquement défavorable et que le métal redevienne normal. Nous devons cependant nous demander pourquoi en fait un supraconducteur de première espèce exclut à peu près totalement le flux même si, en accord avec l'argument précédent, il semblerait énergétiquement plus favorable pour lui d'être dans l'état mixte. Dans cette éventualité (état mixte), il se crée un grand nombre d'interfaces entre les régions supraconductrices et les régions normales. Une séparation entre deux phases admet toujours une énergie de surface. Cela revient à dire que de l'énergie est nécessaire pour créer chaque unité de surface de l'interface.

Pour la plupart des métaux supraconducteurs l'énergie de surface entre les phases supraconductrices et normales est très grande, ainsi une énergie considérable est requise pour former toutes les interfaces de l'état mixte. Par suite pour cette énergie de matériaux, l'état mixte est énergétiquement défavorable et le métal préfère à l'état mixte le diamagnétisme parfait.

Supposons maintenant que l'on puisse réduire l'énergie de surface ou même la rendre négative. Il sera alors plus favorable pour le supraconducteur de se trouver dans l'état mixte et contrairement à ce que l'on peut attendre pour un supraconducteur odinaire (ou supraconducteur de première espèce), il y aura une importante pénétration du flux dans le métal dans un grand domaine de champs magnétiques appliqués. Cette catégorie de matériaux supraconducteurs sont des supraconducteurs de deuxième espèce.

B)- RELATION ENTRE L'ENERGIE SUPERFICIELLE ET LE PARAMETRE κ DE GINZBURG ET LANDAU :

La théorie de Ginzburg et Landau a été formulée de manière à montrer l'existence d'une énergie superficielle. Dans le cas simple de la plaque déja envisagé, il est possible de calculer l'augmentation d'énergie libre dans les régions de la phase supraconductrice où ψ varie, ainsi que la réduction d'énergie due à la pénétration du champ. En intégrant numériquement la différence entre les énergies libres à l'état normal et à l'état supraconducteur sur l'espace occupé par le métal, Ginzburg et Landau trouvent que l'énergie superficielle peut devenir négative lorsque κ devient supérieur à $\frac{1}{\sqrt{2}}$ et positive lorsque κ devient inférieur à $\frac{1}{\sqrt{2}}$.

Avec une excitation

$$H_{c_2} = \kappa H_c \sqrt{2} \qquad (19)$$

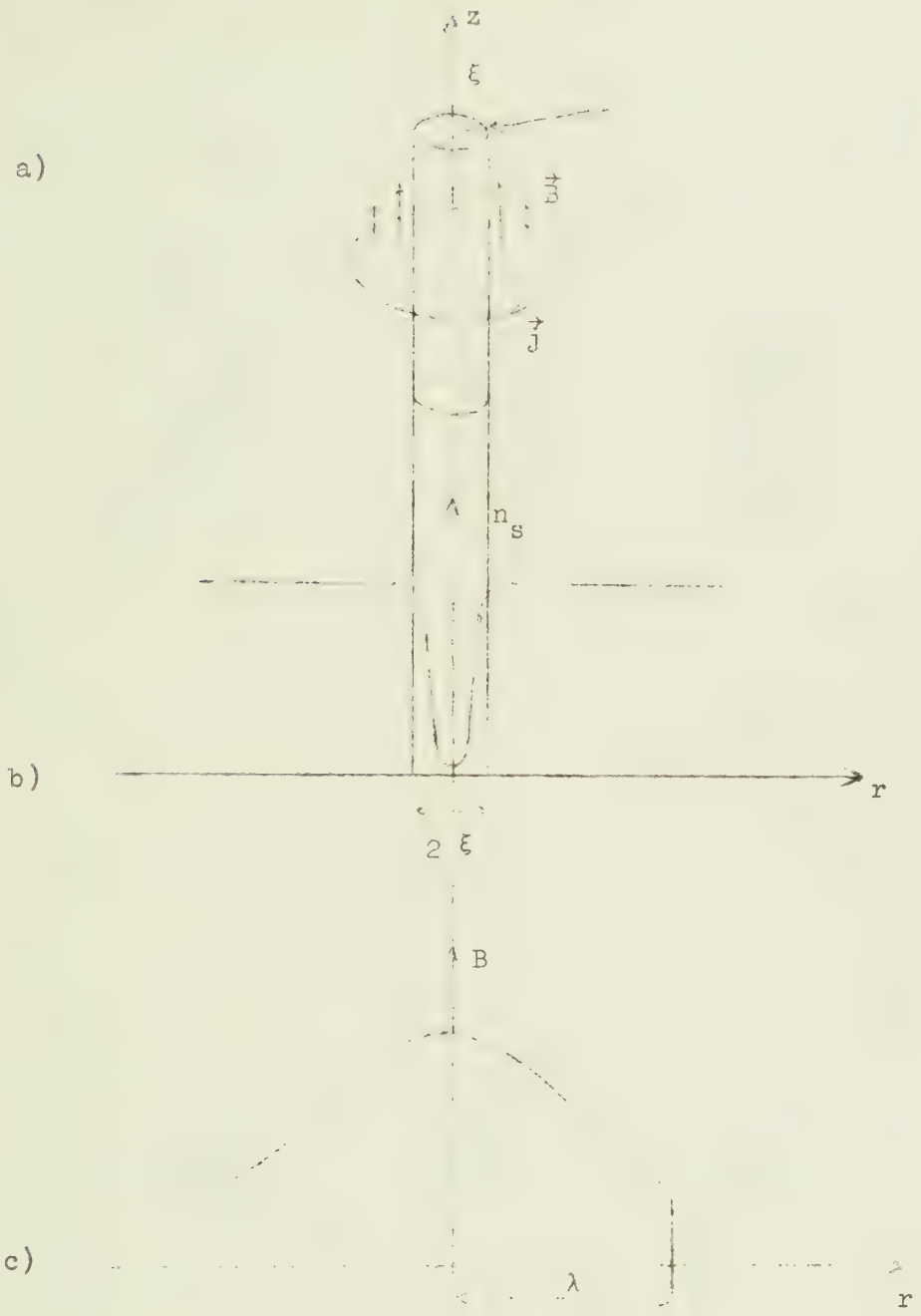
l'état normal est instable ; lorsque $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$, H_{c_2} est < à H_c , on est en présence d'un supraconducteur de lère espèce.

Lorsque $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ H_{c_2} est > H_c. H_{c_2} est alors l'excitation critique supérieure, au-dessous de laquelle l'état normal est instable ; on est en présence d'un supraconducteur de seconde espèce.

VI - L'ETAT TOURBILLONNAIRE : ABRIKOSOV (10)

Abrikosov a calculé, en utilisant la théorie de Ginzburg-Landau, la courbe d'aimantation pour un supraconducteur du type II.

Dans les supraconducteurs de ce type, lorsque l'excitation magnétique est comprise entre Hc_1 et Hc_2 , les lignes de force traversent le matériau dans des zones normales et autour des zones normales dans une épaisseur λ égale à la profondeur de pénétration. Le champ magnétique est maximal au centre de la zone normale qui constitue "un coeur dur" puis décroît pour devenir nul dans les régions supraconductrices. Cette variation locale de champ magnétique est obtenue grâce à la formation de courants circulaires tournant autour du coeur dur dans les zones supraconductrices, d'où le nom de ligne de tourbillon donné à cet ensemble de lignes de force .

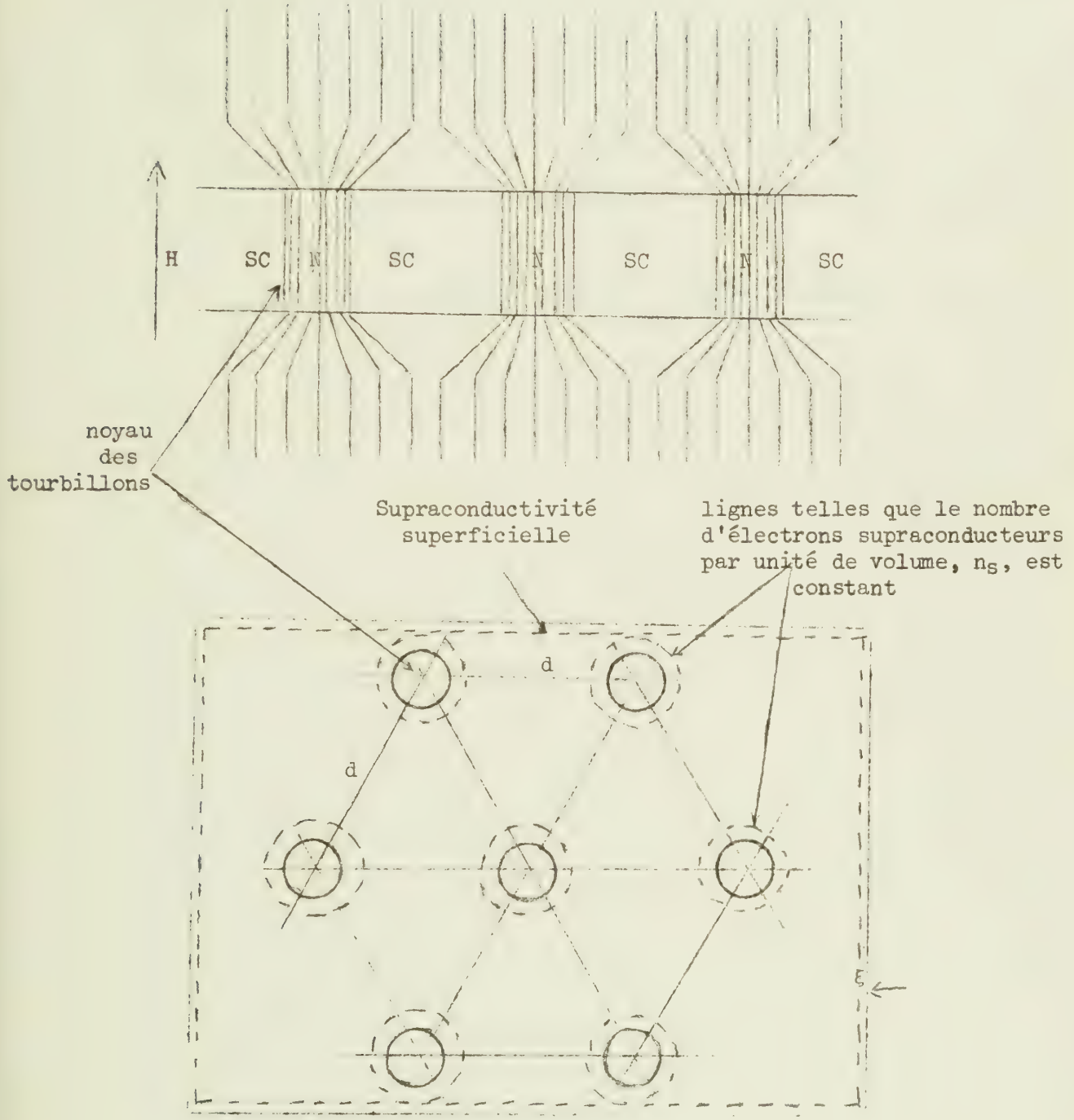


- Figure 5 -

a - Schéma d'une ligne de tourbillon

b - Variation de la densité d'électrons supraconducteurs

c - Variation du champ magnétique.



- Figure 6 -

Supraconducteur dans l'état mixte

Soit ϕ le flux porté par une telle ligne de tourbillon. La mécanique quantique impose à ce flux d'être un multiple entier du quantum $\phi_o = \frac{h}{2e}$. Si Φ est le flux total traversant l'échantillon, nous voyons qu'il est plus avantageux au point de vue énergétique d'avoir n lignes de tourbillon à un quantum qu'une seule ligne à n quanta. On aboutit alors à un état de division maximale, chaque ligne portant un quantum de flux. L'étude des interactions mutuelles entre ces lignes montre qu'elles se disposent selon un réseau triangulaire.

VII - THEORIE MICROSCOPIQUE DE BARDEEN COOPER ET SCHRIEFFER (11)

A) - ETAT NORMAL

Dans un métal normal le traitement théorique de la conduction est relativement simple. On peut considérer les électrons comme des particules indépendantes qui se déplacent au hasard dans le cristal, dans toutes les directions et ceci avec des vitesses variées. En l'absence de champ électrique, la vitesse moyenne est nulle. Mais s'il existe un champ électrique, les électrons se déplacent en moyenne avec une certaine vitesse, la vitesse de glissement, dans une direction déterminée. La répartition des vitesses des électrons n'est donc plus alors symétrique autour de la valeur zéro. Dans cette situation le mouvement est rapidement freiné par la diffusion des électrons soit par les atomes en vibration, soit par les impuretés, soit encore par les défauts du réseau (lacunes, dislocations etc...). Les électrons de conduction lors des chocs apportent, en moyenne, plus d'énergie au réseau cristallin qu'ils n'en reçoivent, d'où production de chaleur. Ils récupèrent l'énergie cédée entre les chocs à partir du champ électrique régnant. C'est un processus irréversible qui ramène rapidement à zéro le courant après coupure du champ. La répartition des vitesses devient alors symétrique autour de la valeur zéro.

Du point de vue de la mécanique quantique, on doit considérer le gaz des électrons de conduction comme un gaz dont les particules obéissent aux lois de la statistique de Fermi-Dirac. Conformément au principe d'exclusion de Pauli, les divers états quantiques doivent être occupés une fois. Cela revient à ce que, pour le zéro absolu ($T = 0$), tous les niveaux dont l'énergie est inférieure à une certaine valeur E_F (énergie de Fermi)

soient occupés et tous les niveaux superieurs ne le soient pas. La limite entre les deux domaines est moins nette lorsque la température est plus élevée, en gros celle-ci occupe un domaine d'énergie de grandeur kT située autour de la valeur E_F (k constante de Boltzmann). Le débit du courant signifie dans cette image que des électrons d'énergie E_F, ou proches de cet état vont occuper un niveau d'énergie plus élevé, donc non occupé jusqu'à présent, en captant l'énergie à partir du champ. Une perte d'énergie lors d'un choc correspond à une retombée à un niveau d'énergie plus bas.

- Figure 7 -

a) -A droite, relation entre l'énergie et l'impulsion p des électrons libres dans un métal se trouvant à l'état normal. L'axe des abscisses est marqué à la hauteur de l'énergie de Fermi E_F. A gauche, variation de la densité de niveau N avec E, autour de $E = E_F$.

b) - Représentation analogue pour un métal à l'état supraconducteur. Dans une zone de largeur 2Δ autour de $E = E_F$, on a $N(E) = 0$.

B) - ETAT SUPRACONDUCTEUR

Si par contre, comme le suggère Fritz London, les électrons sont dans un état tel que le mouvement de chaque électron est en corrélation avec le mouvement des autres électrons, et ceci dans tout le métal, la diffusion d'un électron entraînerait nécessairement la diffusion de tous les autres. A l'état supraconducteur les mouvements doivent rester en corrélation. Cette propriété rend la diffusion impossible ou du moins hautement improbable. Lorsque la circulation d'un supracourant est commencée elle ne donne lieu à aucune diffusion et s'effectue sans résistance contrairement aux courants normaux.

Bien que l'idée de London ait fourni un point de vue intéressant aux physiciens on ne comprit l'origine et la nature microscopique de l'état supraconducteur qu'en 1957 lorsque J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer publièrent un fameux article théorique sur la supraconductivité. Dans cette théorie connue sous le sigle B.C.S. la supraconductivité apparaît parce qu'il existe une force attractive entre électrons dans un métal. Dans ce cas, un électron chargé négativement en se déplaçant dans le réseau des ions du métal attire ces ions qui sont chargés positivement. Sur le trajet de l'électron les ions sont écartés de leur position initiale. On a ainsi déformation du réseau . L'électron laisse derrière lui un sillage de charges positives supplémentaires qui peut attirer un autre électron. La densité de charges positives dans le sens du sillage est plus grande que la densité de charges dans n'importe quelle autre direction. L'autre électron suivra donc le même chemin. Dans un métal, il peut y avoir, en plus de la force répulsive habituelle de Coulomb entre les électrons, création d'une force attractive indirecte due à la déformation du réseau des ions. Pour qu'un métal soit supraconducteur, il faut que cette force attractive créée par l'intermédiaire du réseau, l'emporte sur la force répulsive, l'interaction résultante devant être attractive.

C'est cette intervention du réseau dans l'interaction attractive qui explique le fait apparemmentétrange que la supraconductivité n'ait jamais pu être observée dans les métaux qui sont habituellement considérés comme les meilleurs conducteurs tels que le cuivre et l'argent, alors que c'est un phénomène commun parmi les conducteurs pauvres, tels que le plomb et l'étain. Nous avons vu que la résistance était due à la diffusion des électrons. Dans les bons conducteurs cette diffusion est donc bien moindre que dans les conducteurs pauvres. Par conséquent, leurs électrons, puisqu'ils se déplacent en diffusant peu , interagissent faiblement avec le réseau. Il s'ensuit que l'interaction attractive des électrons qui donne naissance à la supraconductivité, est aussi réduite.

Cette interaction tend à rassembler en paires liées les électrons qui ont des moments et des spins égaux et de signe opposé, et en particulier ceux qui ont des énergies comprises dans un intervalle étroit tout autour de E_F. Pour un métal se trouvant à l'état supraconducteur, il existe un hiatus autour de E_F -zone interdite de largeur 2Δ dans le spectre de valeurs d'énergie

possibles des électrons, Juste au-dessus et au-dessous, la densité de niveau est beaucoup plus grande que pour l'état normal. Dans ces domaines d'énergie, il y a de la place pour des électrons qui peuplent à l'état normal le domaine compris entre $E_F - \Delta$ et $E_F + \Delta$. On devrait pouvoir dire que 2Δ représente "l'énergie de liaison" des paires qui est libérée lors de leur création. Il est maximal pour $T = 0$, nous appelons cette valeur Δ_o ; le plus haut niveau d'énergie qui soit occupé sera $E_F - \Delta_o$. La valeur de Δ_o est caractéristique de la matière. Pour des températures supérieures au zéro absolu mais inférieures à Tc, il y a une certaine excitation thermique, à la suite de laquelle "la liaison" est brisée pour plusieurs paires. Les électrons "libres" formés ont une énergie supérieure à $E_F + \Delta$ et se trouvent donc dans la bande d'énergie au-dessus du hiatus ; on peut à juste titre les considérer comme des électrons "normaux" dans une"mer" d'électrons supraconducteurs. Si la température est élevée, le pourcentage d'électrons "normaux" devient de plus en plus grand, tandis que Δ est de plus en plus petit. Finalement $\Delta = 0$ et cela se produit lorsque T est devenu égal au point de discontinuité Tc. Un champ magnétique extérieur a aussi la même influence sur Δ. La valeur de H_c est d'autant plus petite que la température est plus élevée.

La température T_c et la largeur $2\Delta_o$ du hiatus au zéro absolu sont proportionnelles l'une à l'autre. Bardeen, Cooper et Schrieffer ont calculé en s'appuyant sur une théorie de Fröhlich que T_c et Δ_o dépendent du spectre d'oscillations du réseau en particulier de la température de Debye θ_D, de la densité d'état N des électrons à l'état normal au voisinage de L_F et d'un paramètre d'interaction V, selon la formule :

$$2\Delta_o = 3{,}52\ kT_c \approx 3{,}52\ k\ \theta_D\ \exp\ \frac{1}{N(E_F)V} \qquad (20)$$

Dans bien des cas les résultats expérimentaux ont pu être exprimés par une telle formule.

Un fait intéressant que l'on peut déduire de la formule précédente est ce qu'on appelle l'effet isotopique, c'est-à-dire le phénomène suivant lequel le point de discontinuité des isotopes du même élément dépend de la masse atomique M. Comme θ_D est inversement propotionnelle à $\sqrt{M}$, il doit en être de même du point de discontinuité. Cet effet a été trouvé dès 1950 par voie expérimentale.

- C H A P I T R E II -

-:-:-:-

A - LES REGLES EMPIRIQUES CONSTATEES PAR MATTHIAS

B - LES ELEMENTS, ET LES ALLIAGES SUPRACONDUCTEURS

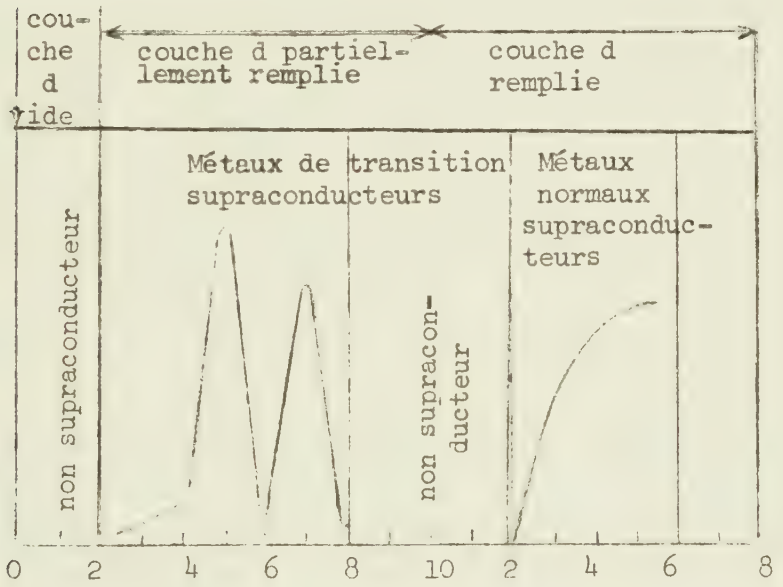
A - LES REGLES EMPIRIQUES CONSTATEES PAR MATTHIAS

Il n'y a jusqu'à présent, aucune théorie qui permette de calculer l'état fondamental d'un métal, les interactions sont beaucoup trop complexes. Les critères déduits des théories microscopiques actuelles (12 13) ne sont pas d'un emploi pratique pour distinguer les supraconducteurs des non-supraconducteurs.

Matthias (14) à partir de considérations empiriques a souligné un certain nombre de régularités dans l'apparition de la supraconductivité dans le système périodique. Ces régularités s'appliquent également aux composés et aux alliages, et sont liées au nombre moyen N d'électrons de valence par atome;

./...

ces règles permettent de prévoir l'existence de la supraconductivité. Dans la figure (7) est schématisée la fonction T (N) de Matthias, elle représente la variation de la température critique en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par atome (N). Ce nombre (N), pour les alliages et les composés est obtenu en faisant la moyenne de la valence (en comptant tous leurs électrons en dehors d'une couche complète) de chaque élément présent dans l'alliage ou le composé et ceci en fonction du pourcentage de l'élément ($\frac{\Sigma c_i N_i}{\Sigma c_i}$). Par exemple le composé Nb_3 (Nb Val_5) Sn (Sn : Val_4)à 4,75 électrons de valence par atome.



- Figure 7 -

Comportement qualititatif de Tc en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par atome.

./...

Pour les éléments métalliques qui ne sont pas de transition T(N) varie de façon croissante et monotone en fonction de (N). Pour ces éléments on a pu constater une variation de Tc inversement proportionnelle à la racine carrée de la masse atomique des différents isotopes d'un même élément.

$$Tc \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (21)$$

Cet effet a été constaté sur les isotopes des éléments suivants : Hg, Zn, Cd, Sn, Tl et Pb (15 - 16 - 17) . Ceci est comme on l'a signalé la preuve du mécanisme d'interaction réseau - électrons.

Pour les éléments métalliques de transition la courbe,représentative de Tc présente deux maxima pour les valeurs 5 et 7 de N (le maximum à la valeur de N égal à 3 constaté au début par Matthias a été par la suite éliminé). L'effet isotopique signalé précédemment sur les éléments normaux n'a pu être mis en évidence dans le cas de Ru et Os (18 - 19)il a été constaté cependant sur quelques éléments de transition et dans ce cas Tc est inversement proportionnelle à M affectée d'un exposant inférieur à $\frac{1}{2}$. Le mécanisme d'interaction électron - phonon ne serait donc pas le seul possible pour l'existence de la supraconductivité. Matthias après avoir fait remarquer que les températures de transition élevées coïncidaient avec un nombre impair d'électrons indiquant ainsi l'influence du spin total, émet l'hypothèse d'interaction électron - électron.

L'étude de l'effet isotopique sur un composé Mo_3In effectuée par Matthias et al. (20) , leur laisse supposer un mécanisme intermédiaire entre les deux précédents : interaction électron - phonon, interaction électron - électron.

Les valences limites pour l'apparition de la supraconductivité sont 2 et 8, ces valeurs limites sont parfois données comme supérieures à 1 et inférieures à 10.

Matthias (14) a également suggéré que la température critique des éléments varierait proportionnellement au volume de l'élément affecté d'un coefficient 4 ou 5 et de manière inversement proportionnelle à la masse atomique , cette formule n'étant pas générale si on ne tient pas compte de la structure cristalline de l'élément envisagé :

$$Tc \propto c \frac{V^x}{M} \quad T(N) \quad 4 < x < 5 \qquad (22)$$

C : varie entre 0,20 et 0,30% pour les différents systèmes cristallins.

V : volume atomique de l'élément.

M : masse atomique.

Dans le cas d'alliages cette formule est applicable. T(N) étant calculé comme on l'a indiqué au début de ce chapitre .

Bien qu'utile du point de vue qualitatif la relation (22) ne donne pas une relation caractéristique de l'existence de la supraconductivité, même pour les éléments, ceci en raison de la nature arbitraire de T(N). De Sorbo (15) a modifié l'équation (22) afin que l'accord quantitatif avec les résultats expérimentaux sur les alliages et composés soit plus satisfaisant.

Il suggère que le facteur N doit être modifié pour tenir compte de la variation du nombre effectif d'électrons due à la dilatation ou à la contraction du réseau par les atomes de soluté.

Roberts (16) suggère d'utiliser la densité d'électrons de valence par atome, comme facteur électronique dans l'équation (22). Nous verrons par la suite dans l'étude des composés A_{15} du type A_3B que des valeurs de Tc élevées correspondent à trois valeurs de la densité d'électron de valence par atome suivant que A est : Nb, V ou Mo.

Pines (17) a entrepris une étude théorique pour expliquer les régularités empiriques constatées par Matthias et al. Il utilise la théorie microscopique de Bardeen, Cooper et Schrieffer comme base. L'analyse de Pines conduit à un accord avec les résultats de Matthias, en particulier la croissance douce de Tc avec le nombre d'électrons de valence par atome pour les éléments normaux. Les trois ou deux maxima de Tc toujours en fonction de N des éléments de transition seraient dus à une variation cyclique de la densité d'états $N(E_F)$, voir formule (20).

B - LES ELEMENTS, ET LES ALLIAGES SUPRACONDUCTEURS

1°/ - LES ELEMENTS :

L'apparition de la supraconductivité semble particulièrement favorisée parmi les éléments de structure type A_1, A_2 et A_3.

a) Type A_1 : (cubique faces centrées)

Les propriétés supraconductrices de deux formes de lanthane (18) semblent indiquer que la structure cubique est plus favorable que la structure hexagonale compacte. La forme cubique faces centrées du lanthane a une température de transition de 6,3° K, tandis que la forme hexagonale compacte a une température de transition de 4,8° K.

b) Type A_2 : (réseau cubique centré)

Beaucoup d'éléments non ferromagnétiques avec cette structure, et avec un nombre favorable d'électrons de valence sont supraconducteurs.

c) Type A_3 : (hexagonale compacte)

Cette structure est là aussi particulièrement favorable à l'apparition de la supraconductivité et ceci surtout pour les éléments de transition avec $N < 6$. Le technetium ($N = 7$) a la plus haute température critique pour un élément 11,2° K (19). Pour $N < 6$, Ti, Zr, et Hf sont supraconducteurs.

2°/ - LES ALLIAGES

a) Les solutions solides

α - Entre éléments normaux

Serrin, Lynton et leurs collaborateurs (20) ont étudié les propriétés supraconductrices d'alliages dilués, obtenus en dissolvant des éléments variés non magnétiques, dans l'étain l'indium et l'aluminium jusqu'à la limite de solubilité. Pour de très faibles concentrations en élément dissous, de l'ordre de quelques atomes pour mille, Tc décroît linéairement comme l'inverse du libre parcours moyen électronique, quelle que soit la nature du soluté. Pour des concentrations plus fortes, la nature du soluté intervient suivant qu'il est électropositif ou électronégatif c'est-à-dire qu'il présente une valence plus petite que

celle du solvant ou plus grande que celle du solvant. Dans le cas où le soluté est électropositif, le nombre moyen d'électrons de valence par atome tend à diminuer, Tc également. (La courbe Tc pour les éléments à couche d complète étant croissante de 2 à 6 électrons de valence par atome). Dans le cas d'un soluté électronégatif, Tc tend à augmenter à partir d'une certaine valeur de la concentration. Cependant les exemples représentatifs de solutions solides entre éléments à couche d complète sont limités par le manque de solubilité entre eux. C'est la raison pour laquelle il n'a pas été possible de suivre la variation de la température de transition Tc avec la concentration en électrons de valence ceci sur un large domaine sans entraîner un changement dans la structure cristallographique. Cependant dans les systèmes étudiés jusqu'à ce jour, on a pu remarquer que la température critique ne varierait jamais de façon très importante avec la composition. C'est le cas d'une étude faite par Merriam et Jensen qui étudient la supraconductivité dans le système mercure-indium, pour des solutions solides contenant jusqu'à 7 at % d'indium (21).

β - Les solutions solides entre éléments de transition

Les propriétés supraconductrices des solutions solides des éléments de transition ont été particulièrement étudiées en raison du large domaine d'existence de ces dernières.

Contrairement aux solutions solides étudiées précédemment les températures de transition des solutions solides des métaux de transition varient très sensiblement avec la concentration en électrons de valence.

Ces solutions solides d'éléments de transition ont été tout particulièrement étudiées par Hulm et Blaugher (22). Une partie de leurs résultats est résumée dans le tableau suivant où figure seule la température critique maximale.

ELEMENT	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Mo	Tc	Re
Ti		SS <1	SS? ?	72 2SS 7,5	115 2SS 9,6	90 2SS 7,8	2SS ∿4	? ?	C 6,6
Zr			SS 1	C 8,8	92 2SS 11	? ?	C ?	C 9,7	C? 7,4
Hf				C? ?	78 2SS 9,5	55 SS 6,5	C 2,5	? ?	 7,
V					SS 9,2	SS ?	SS 5	? ?	2SS 9,4
Nb						SS 9,2	SS 9,2	? ?	2C 9,7
Ta							SS ?	? ?	2C 6,8
Mo								2C? 15,8	30 2C 12,6
Tc									? ?
Re									

ALLIAGES

X	M
Y	

X ≡ H_r (MAX) AT 4,2°K (Koe)

Y ≡ T_c (MAX) (°K)

M ≡ C pour composés
SS pour solutions solides

- Figure 8 -

Température critique maximale pour des alliages d'éléments de transition

La température de transition du titane est augmentée par l'addition des éléments de transition situés à sa droite dans le tableau périodique (nous devrons cependant signaler que dans les alliages de titane, et plus particulièrement pour les alliages riches en titane, les mesures de Tc sont difficilement interprétables ceci en raison de la formation d'une deuxième phase $\beta \rightarrow \alpha'$). La valeur maximale de Tc est atteinte pour un alliage titane - vanadium pour $\frac{e}{a} = 4{,}75$, tandis que pour un alliage niobium - titane le maximum de Tc apparaît pour la valeur $\frac{e}{a} = 4{,}5$.

L'addition au zirconium de presque tous les éléments situés à sa droite dans le tableau périodique, augmente sa température critique. Cela a été observé dans les solutions solides de zirconium allié au ruthénium, rhodium, palladium, osmium, iridium, platine. Pour un alliage zirconium - rhodium, la plus haute valeur de Tc apparaît pour une teneur de 15 at % rhodium (Tc = 9° K).

La température de transition du niobium est augmentée par addition de titane, zirconium ou hafnium. Dans les solutions solides niobium-zirconium, le maximum de Tc apparaît au voisinage de 11° K ceci pour un nombre d'électrons de valence par atome de 4,75 (ce qui correspond à une solution solide contenant de 20 à 30 at % de zirconium).

La température de transition du niobium se trouve par contre abaissée par formation de solution solide avec les éléments de transition situés à sa droite dans le tableau périodique. Cet effet a été observé pour les solutions solides de niobium avec chrome, molybdène, tantale et tungstène.

La température de transition du molybdène est augmentée par addition des éléments suivants : technetium, ruthénium, rhodium, Palladium, rhénium, osmium, iridium, platine. En ce qui concerne l'élément technétium, la température critique croît jusqu'à la limite de solubilité de Tc dans molybdène.

L'interprétation des données des températures critiques pour les alliages est très délicate;en effet il est difficile et peu fréquent d'obtenir une phase unique et homogène. La possibilité de variations dans la composition et de présence d'une deuxième phase peut conduire à des difficultés. Pour des alliages présentant de grandes inhomogénéités dans leur composition, de température critique n'est pas strictemnet définie, mais la transition supraconductrice a lieu sur plusieurs degrés, puisque chaque composition a une température

critique discrète et l'échantillon est la somme d'un continuum de compositions. La ségrégation apparaît lors de la solidification, mais peut être aussi constatée dans les systèmes où les transformations à l'état solide peuvent apparaître par diffusion.

Les alliages du groupe IV et du groupe V des métaux de transition sont une illustration de cet effet. Les alliages Nb-Ti contenant de 20 à 50 at % de niobium peuvent exister à basse température sous forme de solution solide, cubique, centrée s'ils sont trempés à partir de la phase unique à haute température ou bien sous forme d'un mélange de phase α hexagonale et de phase β cubique centrée pour des échantillons lentement refroidis.

γ) - Les solutions solides entre éléments de transition et éléments à couche d complète.

La température de transition supraconductrice est toujours abaissée par la formation de solutions solides entre éléments de transition et éléments qui ne sont pas de transition, quelle que soit la façon dont varie le nombre moyen d'électrons de valence par atome.

Par exemple, la température de transition du niobium est augmentée par la formation de solution solide avec tout élément de transition dont N < 5. L'addition de zirconium (N = 4) augmente la température de transition jusqu'à environ 11° K pour une solution solide contenant de 20 à 30 % de zirconium (23) tandis que l'addition d'étain (N = 4) abaisse la température de transition à 5,6 ° K pour une solution solide contenant 8 at % d'étain.

Nous verrons dans l'étude de l'alliage vanadium-gallium que la température critique tombe de la valeur 4° K à une valeur <2° K pour une solution solide de composition suivante : $V_{95}Ga_5$.

b) Les phases intermédiaires

α) - Entre éléments ayant leur couche d complète

En accord avec les résultats de Merriam et Jansen (24) il semblerait que la concentration en électrons de valence soit relativement peu importante dans la détermination de l'existence de la supraconductivité dans les alliages d'éléments qui ne sont pas de transition. Quelles que soient la structure cristalline

et la composition, il suffit que la concentration en électrons de valence soit toutefois considérablement plus grande que l'unité.

β) - Entre éléments de transition

L'existence de la supraconductivité dans les phases intermédiaires entre les éléments de transition, est en accord avec les règles empiriques énoncées par Matthias.

Exemple la phase intermédiaire de l'alliage Cr-In, qui pour la concentration $Cr_{0,72}$ $Ir_{0,28}$ transite à 0,28° K (concentration en électrons de valence 6,84).

c) Composés

L'influence de la structure cristalline sur la supraconductivité est bien plus marquée dans les composés que dans les solutions solides ou dans les phases intermédiaires, et cela en particulier pour les composés qui contiennent au moins un élément de transition.

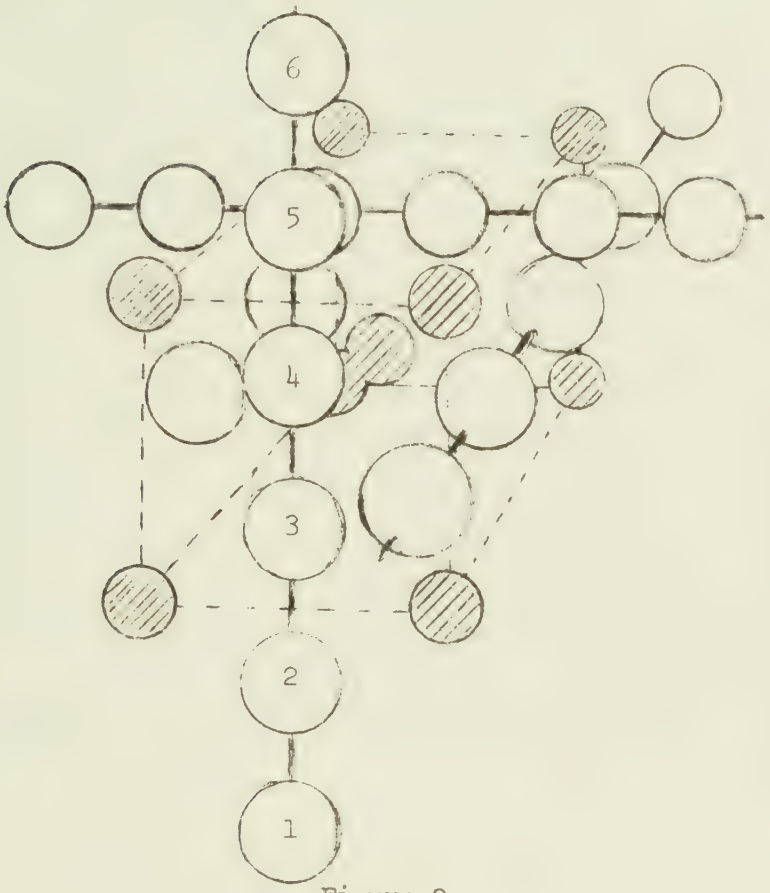
Les structures cristallines particulièrement favorables pour la supraconductivité sont la structure cubique du type A_{15} (β-W), la structure cubique du type Nacl (B_1) et la structure cubique du type C_{15} ($Mg\ Cu_2$). A l'exception des trichites Nb N et Nb C du type B_1, la plupart des supraconducteurs à température critique élevée ont la structure du type A_{15}. Cependant on doit noter que toutes les structures cubiques ne sont pas favorables à la supraconductivité : par exemple la structure du type B_2 est l'une des moins favorables.

Il est nécessaire de signaler que pour beaucoup de composés il est très difficile de réaliser des échantillons à une seule phase. Cela entraine que beaucoup de composés trouvés supraconducteurs doivent cette propriété à la présence d'une deuxième phase en très petite quantité.

Le processus de préparation de l'échantillon, les possibilités de contamination par l'oxygène ou d'autres gaz (en particulier lorsqu'il s'agit de métaux de transition) la composition, le degré d'ordre qui en découle sont des facteurs qui agissent là encore sur la température critique.

./...

Les composés du type A_{15}



- Figure 9 -

Maille élémentaire d'un composé du type A_{15} : A_3B

Les atomes A sont représentés en clair

Les atomes B sont représentés hachurés

La structure type A_{15} ou encore (β - W) est celle de la figure précédente. La maille est cubique. Le groupe de recouvrement Pm3n (en notation de Hermann et Mauguin) ou O_h^3 (en notation de Schoenflus)

Si A_3B est la formule d'un composé du type A_{15} il y a :

- 2 atomes B en 0,0,0 et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$.

- 6 atomes A en $\frac{1}{4}, 0, \frac{1}{2}$ - $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, 0$ - $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$

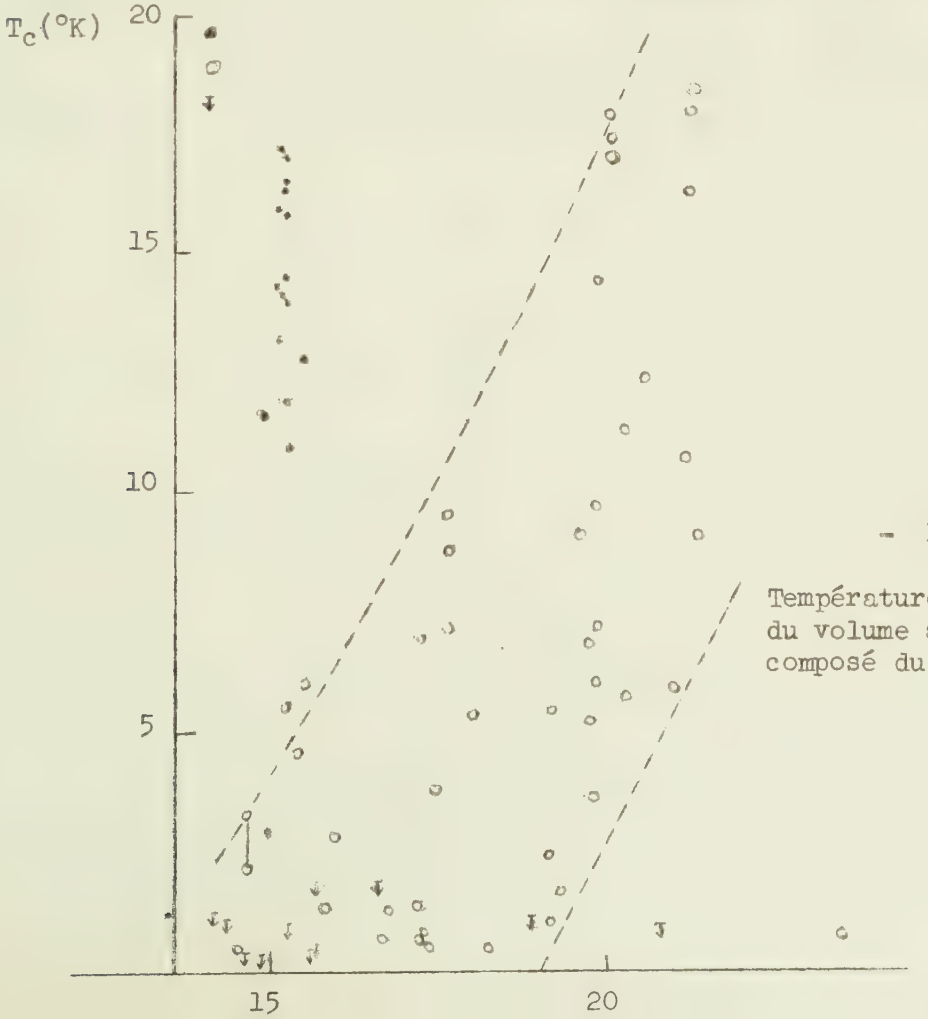
$\frac{3}{4}, 0, \frac{1}{2}$ - $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, 0$ - $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$

./...

Si a est l'arrête du cube chaque atome A a deux voisins A à la distance $\frac{a}{2}$ et 4 voisins B distants de $a\sqrt{\frac{5}{4}} = 0,56$ a. Chaque B a 12 voisins A (0,56 a) et 8 voisins B à la distance $a\frac{\sqrt{3}}{2} = 0,866$ a.

Les atomes A représentés en clair sur la figure (9) forment des chaînes continues dans trois directions. De nombreux chercheurs ont suggéré que l'apparition de la supraconductivité est associée à la continuité des lignes d'atomes. Les atomes de niobium dans les composés Nb_3B sont approximativement plus proches de 10% environ que dans le niobium métallique et en général les atomes B sont de 8 à 14% plus petits.

La figure (10) représente le volume atomique moyen de ces composés pour lesquels la structure cristallographique et la température critique sont connues. La plus grande partie des volumes atomiques se répartissent dans une large bande, avec des températures critiques les plus élevées pour des volumes atomiques moyens assez grands. V_3Ga est représenté comme ayant un volume atomique moyen, petit et une température critique assez élevée. Nous verrons dans l'étude expérimentale qu'en réalité la température critique de ce composé est bien inférieure à celle représentée dans ce tableau.



- Figure 10 -

Température critique en fonction du volume atomique moyen pour des composé du type A5.

./...

Dans la(figure 11) est représentée la température critique en fonction du nombre moyen d'électrons de valence par unité de volume. Cette courbe présente trois pics avec la plupart des matériaux à haute température critique,centrée autour de la valeur 0,26 électron de valence par $Å^3$. Lorsqu'on substitue le niobium (auquel correspond la valeur 0,26), le vanadium, le molybdène dans le site A (du composé A_3B), la position du maximum de la température critique correspond successivement à 0,26, 0,36 et 0,43 électron de valence par $(Å)^3$.

Dans la (figure 12) nous avons représenté Tc en fonction du nombre moyen d'électrons de valence. C'est le trait le plus caractéristique de ces composés qui illustre très clairement l'importance de la densité d'état d'une part, et d'autre part la relation empirique de Matthias. Les maxima de Tc se trouvent à des valeurs légèrement inférieures à 5 et 7 électrons de valence par atome. On doit noter cinq exemples seulement de composés de type A_{15} à des valeurs de 4 et au-dessous du nombre d'électrons de valence par atome.

La plupart de ces composés sont formés d'un métal de transition et d'un métal qui n'est pas de transition et beaucoup plus rarement de deux métaux de transition.

Nous signalerons que sept composés binaires présentent une température critique supérieure à 11° K. Ce sont :

V_3Si (Tc = 17,1° K)

V_3Ga (Tc = 16,5° K - 14° K)

Nb_3Al (Tc = 17,5° K)

Nb_3Ga (Tc = 14,5° K)

Nb_3Sn (Tc = 18,05° K)

Nb_3Ge (Tc = 6,90° ou 17° K)

Nb_3Au (Tc = 11,5°K)

Enfin dans le cas des composés ternaires, un composé formé de Nb,Al,Ge, de formule $Nb_3Al_{1-x}\ Ge_x$, pour x = 0,2 présente une température critique supérieure à 20° K (comprise entre 20,05° K et 20,5°K suivant les auteurs).

./...

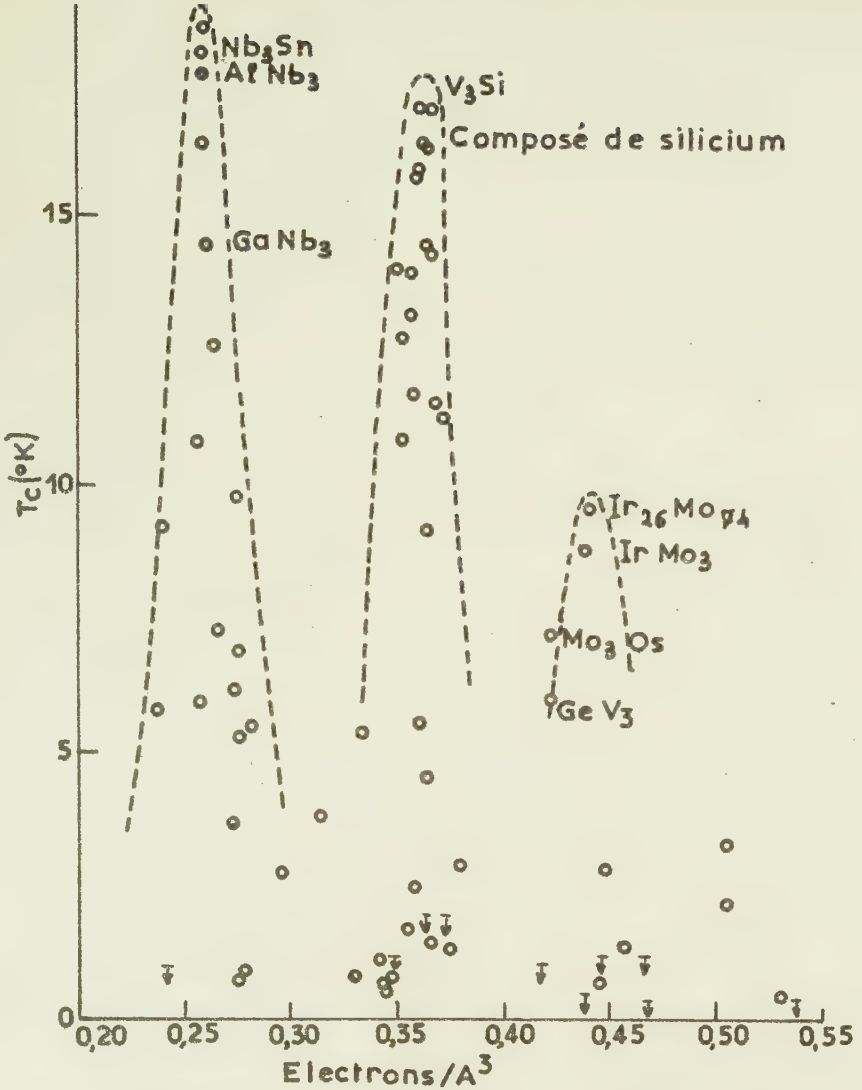


Fig. 11 T_c en fonction de la densité d'électrons pour des composés type A15

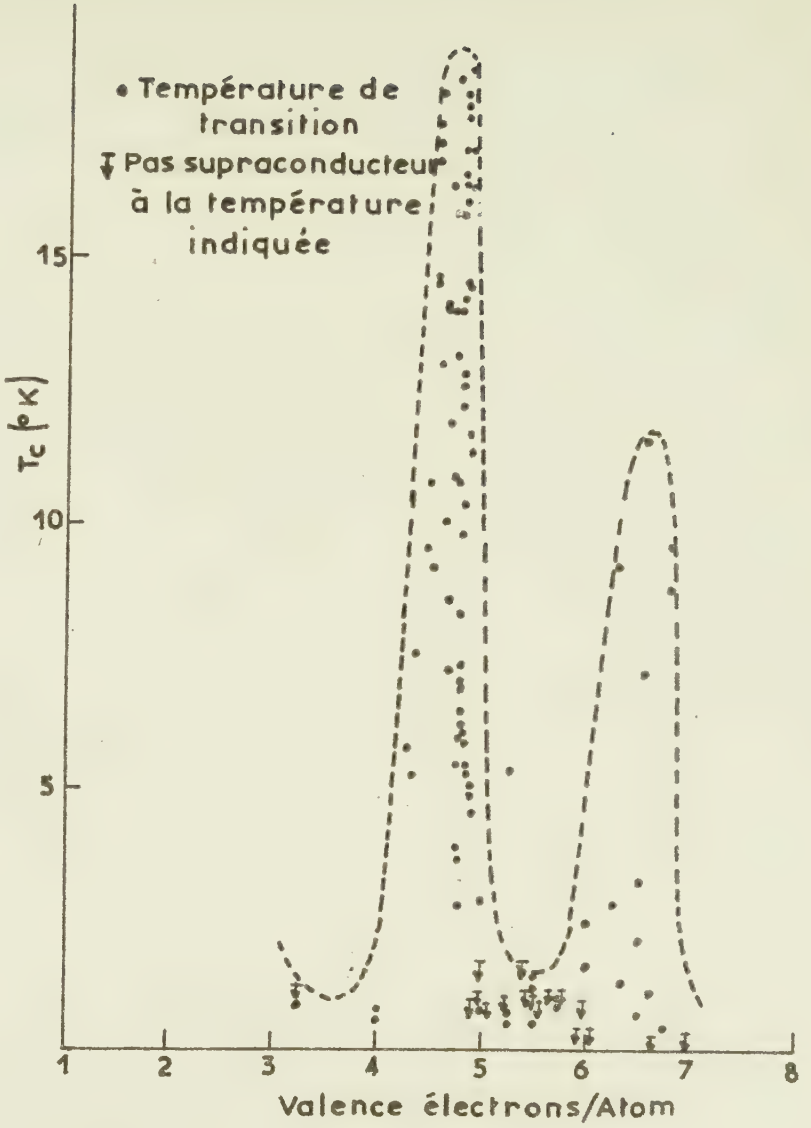


Fig.12 Tc en fontion du nombre moyen d'électrons de valence par atome pour des composés type A 15

D E U X I E M E - P A R T I E

-:-:-:-:-

- CHAPITRE I -

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE DES ETUDES FAITES SUR LE COMPOSE V_3Ga

Parmi les composés binaires du système A_{15}, V_3Ga est un des sept qui présente une température critique supérieure à 11° K. Pour la production de champs magnétiques intenses, ses caractéristiques critiques se révèlent égales et même supérieures à celles de NB_3Sn (son champ magnétique critique extrapolé à 0° K est de 400 à 500 Koe)

Découvert en 1956 par Matthias ce composé a fait l'objet de quelques études mais leur nombre est loin d'être comparable au nombre de celles faites sur Nb_3Sn. Les résultats auxquels aboutissent les différents auteurs divergent totalement en ce qui concerne le domaine d'existence du composé, l'unicité de la phase V_3Ga, sa température critique, le nombre, la composition chimique, la température de formation des composés lorsqu'on établit le diagramme d'équilibre (V - Ga) etc ... C'est pour cette raison d'une part, et d'autre part pour ses caractéristiques critiques particulièrement élevées que nous nous sommes attachés à l'étude de V_3Ga et du diagramme d'équilibre (V - Ga).

./...

Nous allons tout d'abord faire une rapide étude bibliographique des publications ayant trait à ce composé. Ces publications peuvent être classées en trois catégories.

PREMIERE CATEGORIE : Existence d'une deuxième phase à côté de V_3Ga.

Trois études dans des domaines n'excédant pas des concentrations atomiques de 30 à 35 % de gallium, permettent de conclure à la présence d'une deuxième phase à côté de V_3Ga, cela pour des concentrations voisines du rapport 3V : Ga. Ce sont les études :

- de Matthias et al (24) , qui préparent V_3Ga dans un four à arc sous atmosphère d'hélium. Ces auteurs signalent la présence d'une deuxième phase dans tous les échantillons (deuxième phase en petite quantité).

- de Levinstein et al (25) : ces auteurs préparent les éprouvettes de V_3Ga dans un four à induction sous atmosphère d'argon. Les éprouvettes sont fondues dans des creusets en alumine. Ils précisent le domaine d'existence de V_3Ga : 4V : Ga - 2,1V : Ga, ceci pour des températures comprises entre 1000° et 1100° C. Ils indiquent la présence de la phase α à côté de V_3Ga pour des éprouvettes ayant la composition suivante 4V : Ga. Pour le domaine 3,5V : Ga - 2V : Ga ils signalent à côté de V_3Ga la présence d'une phase γ hexagonale. Cette phase γ ($a = 4,1$ Å $c = 5,3$ Å) se forme entre 1100° C et 1500° C au-dessus de cette dernière température, elle passe dans la phase α. La solubilité du gallium dans le vanadium à cette température atteint 33 a/O (de gallium dans le vanadium).

- Enfin de Kunz et Saur (26) qui confirment la stabilité de V_3Ga à basse température d'une part, et d'autre part les résultats de Levinstein sur l'existence d'une deuxième phase à côté de V_3Ga et qui indiquent enfin, pour des échantillons recuits, après fusion des températures critiques variant entre 14,3°K (mesure par la méthode magnétique) et 14,5°K (mesure par la méthode résistive).

DEUXIEME CATEGORIE : Dans cette catégorie, deux diagrammes d'équilibre qui diffèrent totalement nous sont proposés. Un point commun cependant : dans aucun de ces deux diagrammes, n'est fait mention d'une phase autre que la phase α pour des teneurs en gallium comprises entre 20 et 25 % de gallium.

Le premier diagramme obtenu par Savitskii et al (27) : dans ce diagramme, la phase V_3Ga est décomposée péritectiquement à 1525° C. Nous trouvons à côté des phases α et V_3Ga indiquées précédemment les phases : V_2Ga_5, déjà signalée en 1962 par Schubert et al, V Ga, V_5Ga_3, et du côté du diagramme riche en gallium une phase notée V_xGa_y. Tous ces composés sont formés par réaction péritectique comme

l'indique le diagramme : V_3Ga à 1525° C, V Ga à 1110° C, V_2Ga_5 à 1080° C, V_xGa_y à 485° C, V_5Ga_3 est stable seulement à haute température. Ces auteurs indiquent enfin une région d'homogénéité très étroite à 800°C pour le composé V_3Ga.

Le deuxième obtenu par Van Vucht et al: ces auteurs précisent l'existence de quatre composés: V_3Ga, V_6Ga_5, V_6Ga_7et V_2Ga_5 . Ce diagramme diffère du précédent tout d'abord parce qu'à 1300° C, V_3Ga passe dans le vanadium α (sans subir de transformation péritectique),ensuite le domaine d'homogénéité est bien plus large que celui indiqué par Savitskii. Du côté du diagramme riche en gallium, excepté les conclusions portant sur V_2Ga_5(composition chimique et transformation péritectique de ce composé à 1080° C), tous les autres résultats diffèrent. Nous avons représenté les diagrammes obtenus par ces 2 auteurs (Figure 13 et 14).

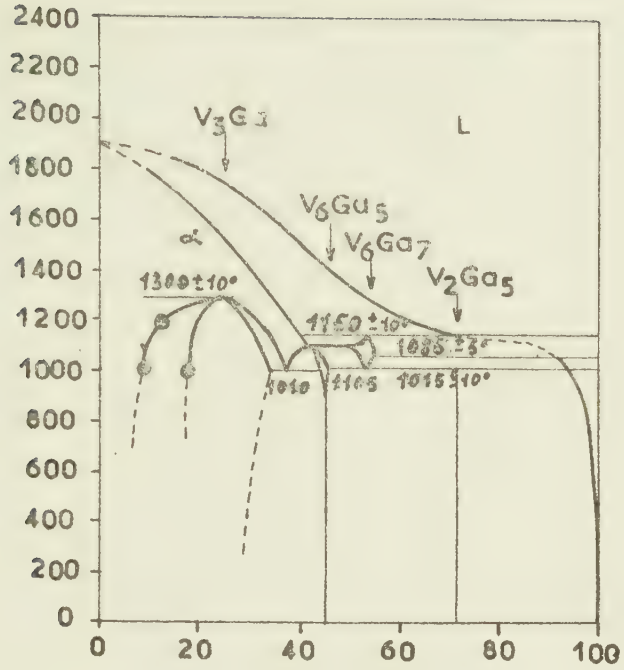
TROISIEME CATEGORIE : Kyofi Tachikauva et al (29) élaborent des fils constitués par une couche mince de V_3Ga sur un fil de vanadium, en faisant défiler en continu un fil de vanadium dans un bain de gallium fondu, et en effectuant ensuite un traitement thermique pour permettre la diffusion du gallium à l'intérieur du fil de vanadium.

L'obtention de V_3Ga se fait par l'intermédiaire des phases ($V Ga_2$ à 700° C et V_3Ga_2 à 800° C), de tels fils transitent à 15° K.

Enfin ces auteurs indiquent qu'une étude du système (V - Ga) conduit à l'existence de cinq phases.

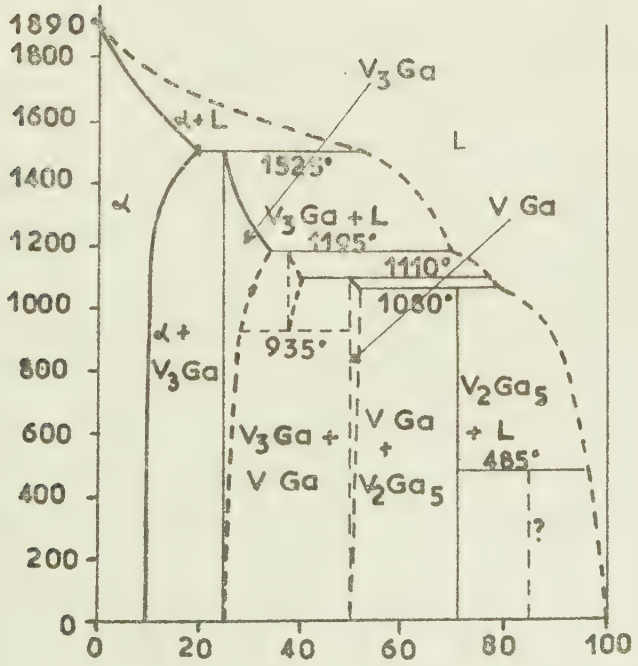
V_3Ga, V_2Ga, V_3Ga_2, V Ga et $V Ga_2$

Ils ne donnent aucun renseignement sur les paramètres cristallographiques de ces phases, pas plus que sur leur domaine d'existence.



Pourcentage atomique de gallium

Diagramme d'équilibre établi par Van Vucht Figure N°13



Pourcentage atomique de gallium

Diagramme d'Équilibre établi par Savitshzii Figure N° 14

- C H A P I T R E II -

PREPARATION D'ECHANTILLONS BINEAIRES V_xGa_{1-x} ET D'ECHANTILLONS TERNAIRES $V_3Si_xGe_{1-x}$, $V_3Ga_xGe_{1-x}$, $V_3Ga_xSi_{1-x}$.

Le four dont nous disposons figure (15)* nous permet d'atteindre une température supérieure à 2000° C sous un vide secondaire compris entre 10^{-5} et 10^{-6} mm de mercure. L'enceinte de chauffage du four est constituée par un résistor en tantale, cinq feuilles de tantale formant écran. Le couvercle de cette enceinte est aussi constitué de 5 feuilles de tantale servant d'écrans : nous avons modifié ce couvercle afin de pouvoir introduire ou extraire un échantillon en cours de fonctionnement du four.

La difficulté de préparation des composés intermétalliques que nous nous proposons d'obtenir, réside surtout dans la valeur élevée du point de fusion du vanadium et dans la très basse valeur du point de fusion du gallium, et dans la différence de leurs tensions de vapeur. L'élaboration de ces composés sans précautions spéciales entraîne des pertes importantes en métal le plus volatil. Dans les publications citées, les auteurs opèrent par fusion dans des creusets en réfractaire sous pression d'argon ou d'hélium. Il nous a été impossible d'opérer dans les mêmes conditions ; le four ne pouvant fonctionner à des pressions supérieures à la

./...

(15)* Schéma du four se trouvant en fin de thèse.

pression atmosphérique d'une part, et d'autre part cette méthode présente deux inconvénients. Les pertes en métal le plus volatil sont importantes et les dangers de pollution par le creuset le sont également.

Nous avons choisi d'opérer par frittage : les métaux à l'état poudre très fine, sont mélangés intimement en proportion convenable, comprimés et chauffés sous vide :

On part de vanadium en poudre :

vanadium alfa inorganics, pureté 99,8 % granulométrie : ≈ 10 µ

vanadium cacermet, pureté 99,9 % granulométrie : < 200 µ

Et de gallium sous forme de granules de 1 à 10 g gallium alfa inorganics, pureté 99,99 %.

A) REDUCTION DU GALLIUM DE L'ETAT DE GRANULES A L'ETAT DE POUDRE :

Il nous a été impossible de nous procurer le gallium sous forme de poudre en raison du très bas point de fusion de ce métal. On opère dans un broyeur à billes d'acier que l'on plonge dans de l'azote liquide, quand l'équilibre de température est atteint, le métal est broyé pendant deux à trois minutes. La poudre obtenue présente alors une granulométrie sensiblement égale à celle du vanadium ; elle est placée dans un dessicateur sous vide, pour éviter la condensation de vapeur d'eau. Cette poudre, dès qu'elle a atteint la température ambiante est tamisée et conservée à l'abri de la chaleur.

B) ON PESE LE VANADIUM ET LE GALLIUM A L'ETAT DE POUDRE EN PROPORTION CONVENABLE

On réalise un mélange le plus homogène possible de l'ensemble.

On le comprime alors dans un moule Paul Weber sous une pression de 20 t/cm^2. La partie intérieure du moule est au préalable plongée dans l'azote liquide, ceci pour éviter que le gallium flue le long des pièces du moule.

C) Les échantillons sur lesquels on désire par la suite réaliser des mesures de température critique (de 10 à 40 % de gallium) sont placés dans un tube en vanadium que l'on ferme le plus hermétiquement possible avec deux bouchons en vanadium. Le tube est ensuite placé dans un tube en quartz fermé à une extrémité, que l'on scelle sous vide ;
(le tube en quartz est relié à un groupe de pompage par l'intermédiaire d'un caoutchouc à vide, tout en effectuant un vide primaire ou secondaire dans le tube, on scelle celui-ci au moyen d'un chalumeau propane-oxygène).

Nous avons signalé précédemment que les échantillons destinés à des mesures de température critique, étaient protégés du tube en silice, par un tube en vanadium : ceci a pour but d'éviter une contamination possible de l'échantillon par le silicium, contamination facilitée du fait qu'on opère sous vide à des températures de 1100° C.

Les échantillons dont la teneur en gallium excède 40% de gallium, sont directement placés dans un tube en quartz scellé sous vide.

Le processus de frittage dans un tube en quartz est possible, pour des températures inférieures à 1300° C ; pour des températures supérieures, on introduit l'échantillon à étudier dans un tube en vanadium, fermé à ses deux extrémités par des bouchons de même nature, le tube est directement placé dans l'enceinte du four. A ces températures les échantillons sont le plus souvent destinés à subir une trempe. Le tube en vanadium est donc relié par un fil de niobium à une poulie fixée à l'intérieur d'un sas décrit plus loin. Pour éviter la perte en métal le plus volatil (gallium), on admet dans le four un gaz inerte de l'hélium,purifié sur les charbons,ceci jusqu'à une pression voisine de la pression atmosphérique.

D) TRAITEMENT THERMIQUE

a) Mesure des températures : Nous avons équipé le four de trois types de thermocouples suivant le domaine de température où l'on désire travailler. Nous avons également réalisé des passages étanches au vide pour ces thermocouples à l'aide d'apicéine.

Pour des températures inférieures à 1100° C,on utilise des thermocouples chromel-alumel, dont la sensibilité est assez grande.

Pour des températures comprises entre 1100°C et 1500° C, nous utilisons des thermocouples platine-platine-rhodié (10%). Pour éviter la diffusion du rhodium, du fil de platine-rhodié (10%) vers le fil de platine (diffusion d'autant plus grande que le vide est plus poussé, rendant le thermocouple imprécis après quelques manipulations),nous nous sommes servis d'un thermocoax platine-platine-rhodié (10%) où les fils sont isolés de la gaine par une couche de réfractaire isolante.

Enfin pour une gamme de températures comprises entre 1500° C et 2000° C, nous avons choisi un thermocouple tungstène-tungstène-rhénium (26%) gainé tantale.

./...

b) Afin d'introduire un échantillon ou de le sortir du four en cours de fonctionnement (trempe), nous avons équipé le cas existant d'une vanne tiroire qui réduit le temps d'introduction ou d'extraction de l'échantillon.

Pour effectuer une trempe ; le vide secondaire régnant dans le four et dans le sas, on enroule le fil de niobium sur la poulie ; lorsque l'échantillon est à l'intérieur du sas, on ferme la vanne tiroir, on fait rentrer de l'air ou de l'hélium dans le sas. On ouvre le couvercle et l'on plonge l'échantillon dans le bain de trempe. Deux fenêtres de visée, l'une sur le four, l'autre sur le sas , permettent de suivre l'operation.

E) PREPARATION D'ALLIAGES TERNAIRES

Le processus est le même que celui décrit précédemment. Les échantillons sont dans tous les cas protégés par un tube en vanadium. La mesure de temperature critique est réalisée suivant la méthode résistive décrite dans la troisième partie.

- C H A P I T R E III -

-:-:-

MESURE DES TEMPERATURES CRITIQUES DES ECHANTILLONS $V_x Ga_{1-x}$

où x désigne le pourcentage de vanadium présent dans l'alliage

A) - PRINCIPE : Les propriétés diamagnétiques d'un supraconducteur peuvent être mises en évidence par la mesure de son aimantation ou de sa susceptibilité.

B) - PROCEDE DE MESURE : On peut imaginer plusieurs procédés de mesure qui permettent d'observer quantitativement l'effet de la présence d'un échantillon supraconducteur sur l'excitation du champ.

./...

- Mesure de variation d'un coefficient de self-induction.

- Mesure de la variation du coefficient de self-induction de deux bobines coaxiales.

C'est la deuxième méthode que nous avons utilisée.

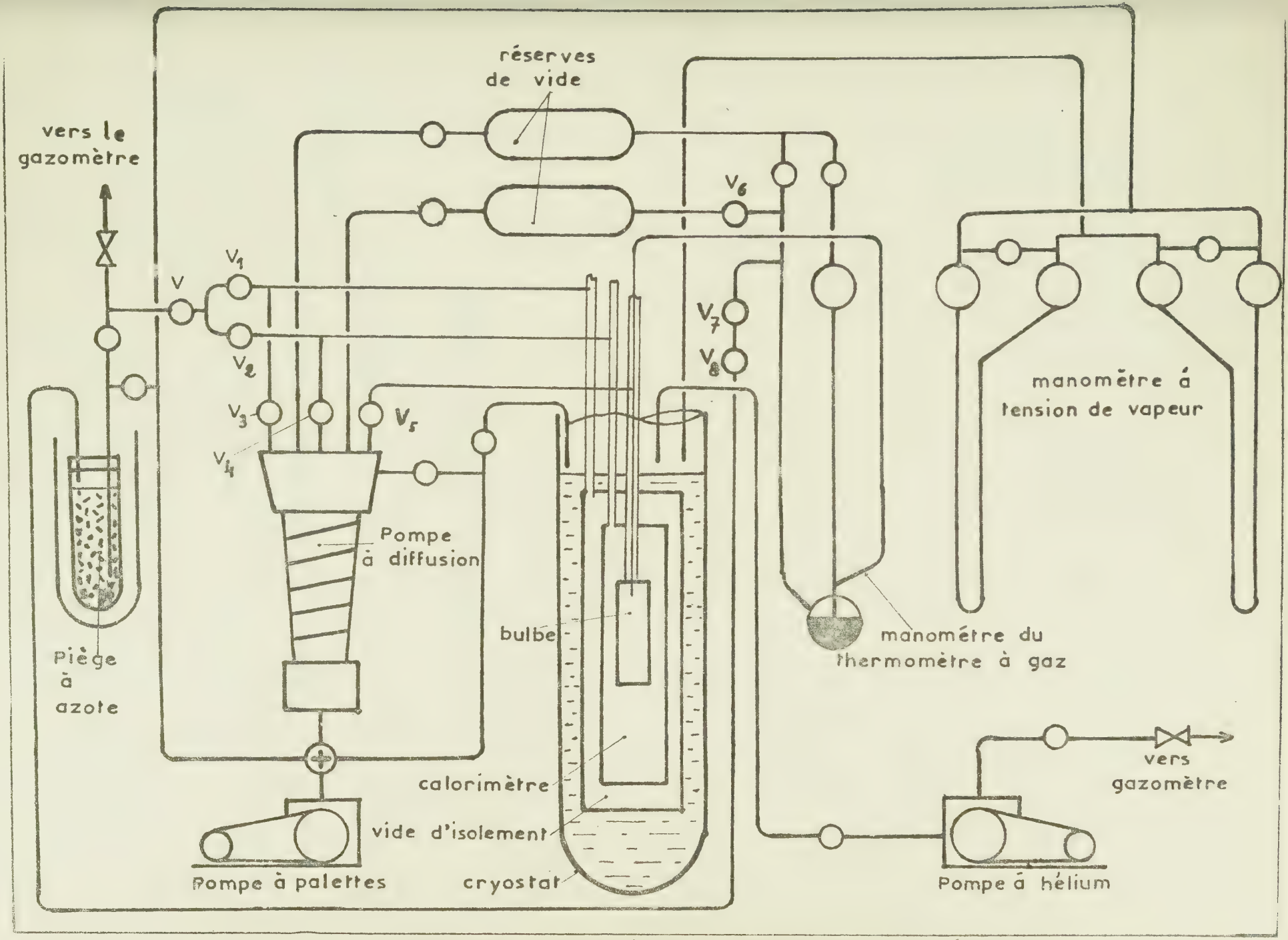
C) - DESCRIPTION DU PROCEDE DE MESURE : L'échantillon est placé dans l'axe d'un champ magnétique de faible intensité, très inférieur à B_{c1}, produit par une première bobine. Le passage de l'état supraconducteur à l'état normal est détecté par la variation de l'inductance mutuelle, entre la bobine génératrice du champ et une deuxième bobine placée autour de l'échantillon à l'intérieur de la première. La variation d'inductance mutuelle est suivie au moyen d'un pont de Hartshön constitué par une mutuelle étalon. La tension alternative fournie par ce pont est amplifiée, puis redressée par un montage à transistors. Cette tension redressée, proportionnelle à la susceptibilité du matériau à tester, est enregistrée Y sur un enregistreur XY. En x, on enregistre une tension proportionnelle à la température fournie par une résistance au carbone.

D) - DESCRIPTION DE L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE (figure 16)

Le calorimètre est constitué de deux enceintes cylindriques coaxiales. L'ensemble est immergé dans l'hélium liquide. L'espace libre situé entre les deux enceintes est rempli de gaz d'échange ou mis sous vide, suivant que l'on désire ou non assurer le contact thermique avec le bain d'hélium. Sur la première enceinte,est bobinée une résistance au constantan, cette enceinte est remplie d'hélium sous pression réduite pour assurer une température homogène et les transports de chaleur. Dans cette enceinte on place le bulbe d'un thermomètre à gaz (lui-même rempli d'hélium gazeux à la température de l'azote), les porte-échantillons et les bobines de mesure. Le rôle du thermomètre à gaz est de mesurer avec précision la température d'une résistance au carbone, qui après étalonnage servira à fournir à l'enregistreur une tension proportionnelle à la température. On peut, grâce au dispositif de chauffage électrique, faire évoluer la température de l'enceinte intérieure, de telle sorte que cette température soit à chaque instant uniforme à $\frac{1}{10}$ de degré K près. Le porte-échantillon permet de passer huit échantillons dans la même manipulation.

Remarque : pour des températures inférieures à 4,2° K, on réduit la tension de vapeur saturante d'hélium au- dessus du bain, à l'aide d'une pompe dont le débit permet d'atteindre la pression de 2,5 mm de mercure.

La mesure de tension de vapeur saturante d'hélium à l'aide d'un manomètre à mercure ou d'un manomètre à huile, permet alors de déterminer la température du bain d'hélium.



Ensemble cryogénique à température variable

- C H A P I T R E IV -

-:-:-:-

ETUDE DES ECHANTILLONS AUX RAYONS X

Nous avons testé nos échantillons sur un appareil C.G.R. équipé :

- d'un générateur théta 60 (60 KV - 30 m A), possédant un rack de stabilisation.
- d'une chambre Debye-Scherrer de diamètre : 57,3 mm.
- de deux tubes, l'un à anticathode de cuivre d'une puissance de 625 W, l'autre à anticathode de chrome d'une puissance de 240 W, et pouvant fonctionner jusqu'à 350 W.

./...

- C H A P I T R E V -

-:-:-:-

En vue de déterminer avec précision le pourcentage des éléments présents dans l'alliage, nous avons été amenés à mettre au point une méthode d'analyse chimique sur cet alliage.

I - ATTAQUE DE L'ALLIAGE

L'alliage est attaqué à chaud par l'acide perchlorique, lors de cette attaque, le vanadium passe sous la forme V^+,et le gallium sous la forme III^+ .

II - DOSAGE DU VANADIUM

Après avoir chassé le chlore de la solution, on dose le vanadium V^+ par solution ferreuse (sel de Mohr), le vanadium V^+ est réduit à son degré d'oxydation IV^+. L'indicateur de virage est la diphénylamine sulfonate de sodium.

./...

III - DOSAGE DU GALLIUM :

Le gallium III^{+} est dosé à ph compris entre 3 et 4. On ajoute un volume d'acide éthylène diamine tétracétique en excès et on dose par un sel de zinc (solution d'acétate de zinc titrée par rapport à la solution d'acide éthylène diamine tétracétique). L'indicateur de virage est le xylénolorange, le vanadium ayant été préalablement déplacé de son complexe avec l'acide éthylène diamine tétracétique par addition d'eau oxygénée.

Un tel dosage nous permet de déterminer le pourcentage de vanadium présent dans l'alliage à 0,5% près ; il se révèle moins précis dans le cas du gallium.

- C H A P I T R E VI -

-:-:-:-

Nous avons rassemblé page 48,et suivantes, les résultats des études aux rayons X. Nous avons en dehors de la phase α, identifié l'existence de cinq phases dans le diagramme d'équilibre.

DIAGRAMME DE RAYONS X
DU VANADIUM ET DE LA SOLUTION SOLIDE α
(cubique centré a = 3,03 Å)

-:-:-:-

h k ℓ	d observé	d calculé
110	2,144	2,1425
200	1,5160	1,5150
211	1,237	1,2370

- Tableau 1 -

DIAGRAMME DE POUDRE

DU COMPOSE V_3Ga ($a = 4{,}816$ Å)

-:-:-:-:-:-:-

	h k ℓ	d observé	d calculé	Intensité
(1)	110	3,406	3,4055	m.
(2)	200	2,4075	2,408	F.
(3)	210	2,154	2,1538	T.F.
(4)	211	1,9656	1,9662	T.T.F.
(5)	220	1,702	1,7027	f.
(6)	310	1,523	1,523	m.
(7)	222	1,390	1,3903	T.f.
(8)	320	1,3355	1,3357	m.F.
(9)	321	1,2868	1,2871	T.T.F.
(10)	400	1,2035	1,204	F.

T.T.F. : très très forte
T.F. : très forte
F. : forte
m.F. : moyenne à forte
m. : moyenne
f. : faible
T.f. : très faible.

- Tableau 2 -

DIAGRAMME DE POUDRE DU COMPOSE V_6Ga_5

($c = 5{,}174$ Å - $a = 8{,}496$ Å - $\frac{c}{a} = 0{,}61$)

SYSTEME HEXAGONAL

-:-:-:-

h k ℓ	d observé	d calculé	Intensité	h k ℓ	d observé	d calculé	Intensité
201	2,999	2,998	m.	402	1,498	1,499	m.F.
210	2,778	2,780	m.	500	1,472	1,472	T.T.f.
002	2,586	2,587	m.	213	1,465	1,465	m.
211	2,447	2,449	m.F.	330 501	1,415	1,416 1,415	f.
301 112	2,2145	2,216 2,211	m.F.	303	1,412	1,411	m.
220 202	2,117	2,123 2,117	T.T.F.	421 223	1,338	1,343 1,339	f.
212 311	1,898	1,894 1,898	m.	313	1,316	1,317	m.f.
				004	1,291	1,293	m.f.
400	1,841	1,839	T.T.f.	511 502	1,277	1,280 1,279	m.
302	1,777	1,780	T.f.				
222	1,645	1,642	T.T.f.	332	1,242	1,242	T.T.f.
410 321	1,604	1,605 1,606	m.	422 600	1,224	1,225 1,226	m.
203	1,562	1,562	m.f.	413	1,177	1,176	f.
411	1,533	1,533	m.f.	214	1,173	1,173	f.

- Tableau 3 -

En plus des raies que l'on trouve dans le tableau ci-dessus ; on rencontre dans le domaine 30 à 40% d'atome de gallium: Les raies de V_3Ga et 11 raies étrangères dont 4 sont très très faibles, 2 très faibles, 3 faibles, 1 moyenne à faible et 1 moyenne.

DIAGRAMME DE POUDRE DU COMPOSE (V_2Ga_5)

($a = 8,973$ Å - $c = 2,689$ Å - $\frac{c}{a} = 0,300$)

SYSTEME TETRAGONAL

-:-:-:-

h k ℓ	d observé	d calculé	Intensité	h k ℓ	d observé	d calculé	Intensité
220	3,174	3,173	T.f.	421	1,607	1,658	m.
310	2,836	2,838	F.	530	1,540	1,539	T.T.f.
001	2,687	2,6895	m.	600	1,497	1,496	T.T.f.
320	2,487	2,489	F.	620	1,417	1,419	m.
111		2,478		520		1,416	
201	2,306	2,307	f.	540	1,400	1,401	T.f.
211	2,233	2,234	m.F.	002	1,345	1,344	m.f.
410	2,176	2,1762	T.F.	630	1,337	1,338	F.
330	2,114	2,115	T.F.	611	1,293	1,293	T.f.
221	2,051	2,051	f.	550	1,268	1,269	F.
420	2,004	2,0065	m.f.	710		1,269	
311	1,953	1,952	T.F.	621	1,254	1,255	F.
321	1,827	1,827	F.	541	1,242	1,2428	F.
401	1,722	1,723	m.	312	1,215	1,215	m.f.
411	1,691	1,692	m.F.	631	1,197	1,197	F.
520	1,662	1,666	T.T.f.	322	1,884	1,183	m.f.
331		1,662		650	1,150	1,149	m.
				551		1,148	
				711		1,148	

- Tableau 4 -

DIAGRAMME DE RAYONS X

du composé V_6Ga_7 (a = 9,16 Å cubique centré)

k k ℓ	d observé	d calculé	Intensité		d observé	d calculé	Intensité
110		6,4770	0	600 442	1,528	1,527 1,527	m.
200		4,5800	0				
211		3,7396	0	611 532	1,486	1,486 1,486	f.
220	3,237	3,2385	f.	620		1,448	
310	2,900	2,897	f.	622		1,381	
222	2,645	2,644	m.F.	631	1,3515	1,351	m.
321	2,448	2,448	m.F.	444	1,322	1,322	m.
400		2,290	0	543 550	1,295	1,2954 1,2954	f.
411 330	2,1595	2,159 2,159	T.T.F.	710		1,2954	
420	2,049	2,048	f.	640		1,270	
332	1,953	1,953	F.	633 552 721	1,246	1,2465 1,2465	m.
422	1,872	1,870	m.f.				
431 510	1,797	1,7964 1,7964	m.	642 730	1,222	1,224 1,203	f.
521		1,672	0	651 732	1,162	1,1633 1,1633	f.
440		1,619	0				
530 433		1,571 1,571	0				

- Tableau 5 -

DIAGRAMME DE POUDRE DU COMPOSE

$V\,Ga_8$

-:-:-:-:-

d observé	Intensité
2,848	m.F.
2,596	m.
2,325	m.
2,297	T.T.f.
2,251	f.
2,222	m.F.
2,142	f.
2,083	T.f.
2,021	m.F.
2,010	m.F.
1,929	T.T.f.
1,654	T.T.f.
1,645	f.
1,426	m.
1,370	T.T.f.
1,357	T.T.f.
1,342	M.
1,297	F.
1,277	M.F.
1,246	T.T.f.
1,234	T.T.f.
1,227	T.T.f.
1,169	M.F.
1,164	M.F.

- Tableau 6 -

On trouve dans le domaine 70-80 At % de gallium en plus des raies citées dans le tableau ci-dessus, les raies suivantes dues à V_2Ga_5 : 320-111, 410, 330, 311, 321, 550-710, 621, 541, 631.

critique (Tc ≥ K)

Courbe tracée avec les résultats fournis par la méthode magnétique

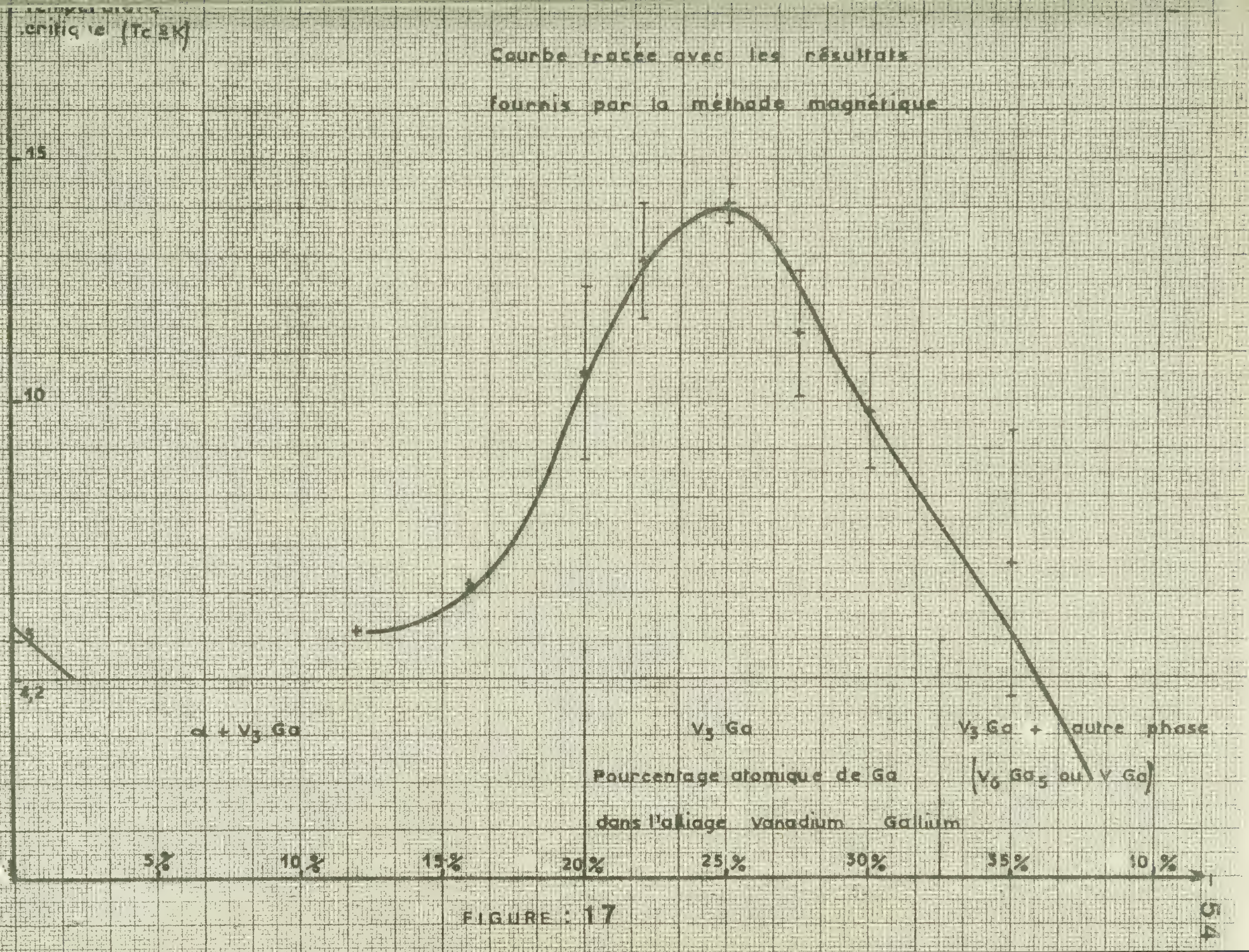


FIGURE : 17

I - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (4)

Une analyse thermique différentielle se révèle particulièrement délicate, pour l'étude de cet alliage, en raison du caractère d'agressivité du gallium vis à vis des métaux constituant les thermo-couples (platine). Nous avons cependant monté une "tête" d'analyse thermique dans le four représenté (figure 15), ce montage a été réalisé avec des thermo-couples chromel-alumel. La substance de référence ainsi que l'alliage à étudier ont été placés dans des creusets en alumine, creusets logés dans un socle en réfractaire.

II - ETUDE METALLOGRAPHIQUE

L'étude métallographique des alliages vanadium-gallium n'a pu être réalisée, en raison du processus d'élaboration par frittage, que pour des alliages dont la teneur en gallium était supérieure à 50 at % de gallium . En effet, pour ces alliages, le procédé d'élaboration par frittage ne permet une analyse métallographique que par oxydation anodique (cas des hydrures de zirconium (30), et de l'alliage niobium-étain). L'oxydation anodique communique des colorations distinctes aux différents micro-constituants de l'alliage. Ces couleurs sont identiques pour chaque constituant d'un échantillon et reproductibles dans les mêmes conditions d'anodisation, mais varient considérablement lorsqu'on modifie ces dernières. La mise au point de cette technique pour un alliage déterminé, est particulièrement longue et délicate en raison du nombre de variables : nature du bain, densité de courant d'anodisation et temps d'anodisation.

L'étude métallographique d'échantillons dont la teneur excède 50 at % de gallium (échantillon fondu), a été réalisée de la manière suivante. L'échantillon est enrobé d'une résine "Mecaprex", qui se polymétrise à 50°C dans un temps assez bref. Cette opération se trouve simplifiée par l'utilisation de godets de coulée.

Le polissage est effectué sur un plateau tournant sur lequel on peut adapter différents disques : des disques en carton de prépolissage, sur ces disques sont collés des particules abrasives (carbure de silicium), de granulométrie 600, 400, 320, 240 et 180. Le dégrossissage et le finissage

sont effectués sur disques de feutre, à l'aide de pâte diamantée de grosseur 6-12 µ; 4-8 µ; 0-2 µ ; 0 à 0,2 µ .

Enfin dans un dernier temps on effectue une attaque chimique dans un bain constitué de 95% d'acide fluorhydrique et de 5% d'acide nitrique.

III - LA PHASE α

Le paramètre cristallographique de la maille α, augmente au fur et à mesure que l'on se déplace du côté du diagramme riche en gallium. On trouve dans la littérature différentes valeurs du paramètre de la maille comprises entre : 3,024 Å et 3,04 Å. Nous avons trouvé une valeur : 3,03 Å pour du vanadium Alfa Inorganics.

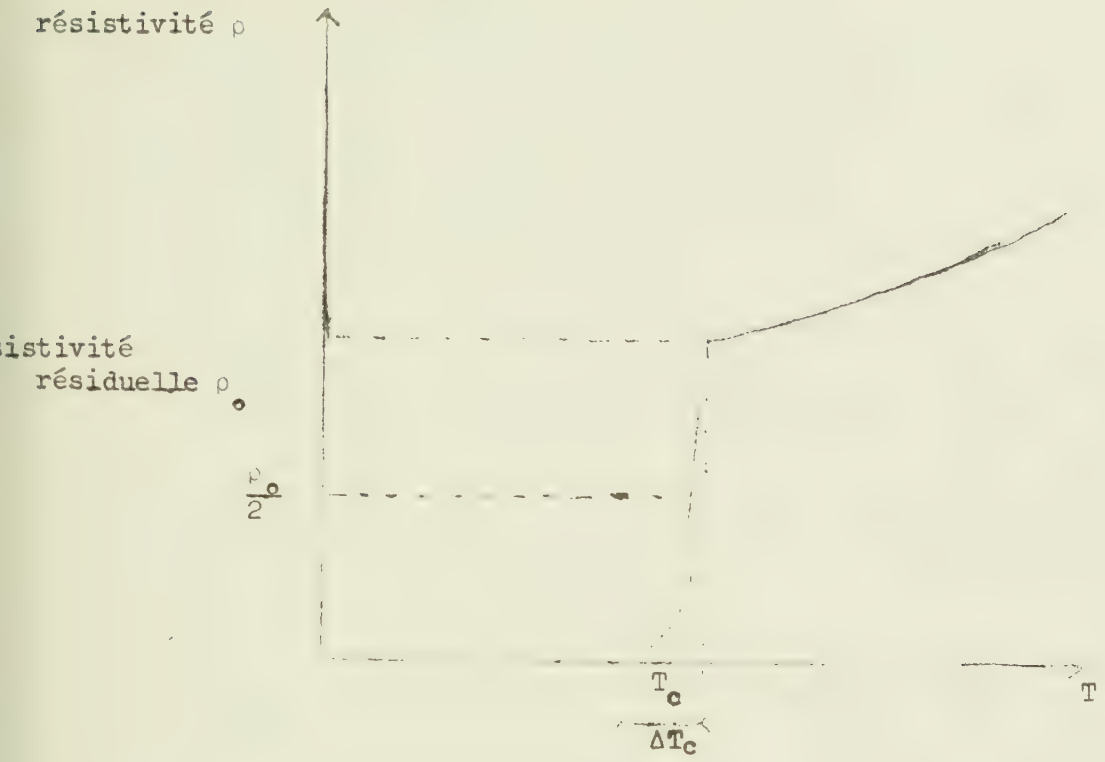
La température critique du vanadium décroît très rapidement jusqu'à une valeur non mesurable (< 1,90° K) dès que l'on réalise la substitution ou l'insertion d'atomes de gallium dans la maille du vanadium.

Les échantillons dont la teneur est comprise entre 0 et 10 % de gallium sont particulièrement durs et peu cassants, nous avons eu beaucoup de difficultés à les réduire en poudre en vue de l'étude aux rayons X. Ces propriétés s'atténuent très rapidement dès que l'on se déplace du côté du diagramme riche en gallium.

IV - LA PHASE V_3Ga

La température de transition (31) maximum de cette phase se situe pour la valeur 25 at % de gallium (composition stoechiométrique). La valeur de ce maximum est de 14,1° K pour un alliage non trempé, la largeur de transition est de 6/10° K. Nous définissons ci-dessous ce qu'on entend par température critique et par largeur de transition.

Dans presque tous les cas, la restauration s'étale sur un intervalle plus ou moins grand de température ou largeur de transition; on s'accorde à définir la température critique comme étant celle pour laquelle la résistivité prend la moitié de sa valeur résiduelle. On adopte une définition analogue pour des températures critiques mesurées par la méthode magnétique.



- Figure 18 -

Dans la troisième partie, nous avons mesuré les températures critiques d'échantillons trempés ou non trempés, de vanadium-gallium ayant la composition suivante : 3V : 1 Ga. Ces mesures ont été effectuées par la méthode résistive :

- température critique d'un échantillon trempé : 14,5° K
- température critique d'un échantillon non trempé : 14,2° K

Sur la figure 17 on constate de part et d'autre du maximum à 14,1° K, pour des teneurs en gallium supérieures ou inférieures à 25 at % de gallium, que les largeurs de transition sont notablement plus importantes; dès l'apparition de V_6Ga_5, la température de transition descend en dessous d'une valeur non mesurable.

On trouve dans la littérature les valeurs suivantes de température critique V_3Ga :

./...

14,31° K méthode magnétique (26)

14,50° K méthode résistive (26) (25)

16,5° K méthode résistive (24)

14,2° K méthode magnétique (28)

Le paramètre de cette maille augmente au fur et à mesure que l'on se déplace du côté du diagramme riche en gallium. La valeur de ce paramètre est de 4,8 16-Å pour la concentration 25 at % de gallium.

Les faces supérieures des échantillons présentent une couleur gris-bleu ; les faces de cassure présentent des reflets métalliques. Les éprouvettes sont dures, mais cassantes.

A 1000° C, le domaine d'homogénéité de cette phase se situe entre 20-21 at % de gallium et 30 at % de gallium, résultat en accord avec ceux de Van Vucht.

A 800° C, des recuits prolongés, d'une durée voisine de 50 heures, nous ont permis de constater que ce domaine se rétrécissait.

Des trempes, dans le domaine 1300° C - 1400° C, nous ont permis de vérifier que V_3Ga passe, pour ces températures, dans la phase α. (On observe sur les diagramme de rayons X, pour des échantillons trempés à des températures, voisines de 1400° C, seulement des raies très faibles dues à la phase β-W, et par contre des raies très fortes dues à la phase α).

5°/ Le composé V_6Ga_5 : ce composé est stable jusqu'à la température ambiante et n'a pas de domaine d'existence appréciable à cette température, nous n'avons pas pu l'isoler seul. On trouve en plus de cette phase dans le domaine 30 at % de gallium - 45 at % de gallium, les 10 raies dues à V_3Ga, et 11 raies étrangères que Van Vucht a attribuées au composé $V_5Ga_3O_x$ (33), composé identifié par Schubert. Nous n'avons pas réussi à indexer ces raies sur la maille hexagonale a = 7,24 Å ; $\frac{c}{a}$ = 0,67 déterminée par Schubert. Ces 11 raies sont d'intensité faible à très faible.

Les résultats des études aux rayons X concernant ce composé sont rassemblés dans le tableau (3), la maille est hexagonale, les paramètres en sont les suivants a = 8,496 Å, c = 5,174 Å, $\frac{c}{a}$ = 0,61.

Schubert (32) a donné des résultats légèrement différents concernant ce composé a = 8,459 Å, c = 5,185 Å.

6°/ Le composé V_2Ga_5 : on a obtenu ce composé en chauffant à 1200° C des échantillons contenant 80 at % de gallium. Les résultats des études aux rayons X sur ce composé sont rassemblés dans le tableau (4), c'est une maille tétragonale avec comme paramètre a = 8,973 Å, c = 2,689 Å, $\frac{c}{a}$ = 0,300. Cette phase se décompose péritectiquement à 1080° C suivant la réaction:

$$V_2Ga_5 \rightarrow V_6Ga_7 + \text{Liquide}$$

Nous n'avons pas mesuré la température de transition de cette phase, température qui est reportée par Van Vucht comme comprise entre 2,3° K et 3,4° K, la largeur de la transition étant relativement importante.

7°/ Le composé $V\ Ga_8$: en chauffant pendant une centaine d'heures à 470° C, des échantillons ayant la composition suivante 80 at % de gallium. On obtient après étude aux rayons X un composé nouveau non identifié par Van Vucht. Les résultats des études aux rayons X sur ce composé sont rassemblés :Tableau(6).

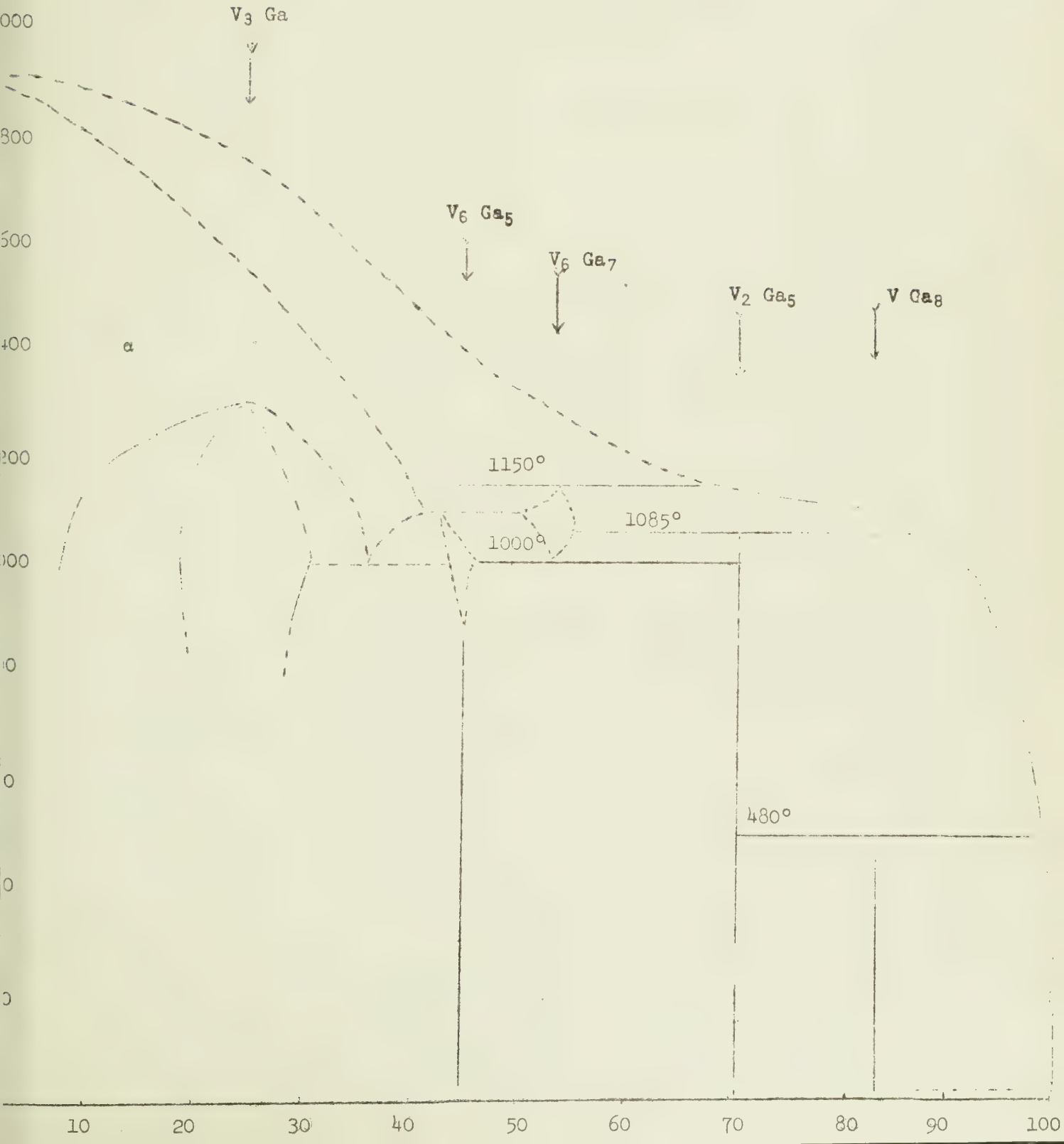
Cette phase se décompose péritectiquement à 480° C suivant la réaction :

$$V\ Ga_8 \rightarrow V_2Ga_5 + \text{Liquide}$$

./...

.../.

8°/ Le composé V_6Ga_7 , contrairement aux résultats de Savitskii : ce composé n'est pas stable à la température ambiante. Les résultats des études aux rayons X sur ce composé sont rassemblés tableau(5).La maille est cubique, le paramètre est = 9,16 Å.


000
800
600
400
200
000
0
0
0
0
V_3 Ga
V_6 Ga_5
V_6 Ga_7
V_2 Ga_5
V Ga_8
a
1150°
1085°
1000°
480°
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

- C H A P I T R E VII -

RESULTATS CONCERNANT LES COMPOSES TERNAIRES.

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Depuis la découverte par Matthias (34) d'un composé du système A 15, solution solide de Nb_3 Al et de Nb_3 Ge, de formule $Nb_3 (Al_{1-x} Ge_x)$ qui pour la valeur de x = 0,2 transite à 20,05°K, l'attention s'est portée sur l'étude de systèmesternaires et quaternaires.

Les possibilités de substitution entre le métal de transition (niobium ou vanadium) et le métal qui n'est pas de transition (gallium, silicium, étain, germanium, indium, aluminium) sont telles que de nombreux systèmes n'ont pas encore été étudiés. Les températures de transition élevées correspondent à des valeurs de densité d'électrons de valence bien définies, c'est ainsi que pour les composés du niobium, on trouve un maximum pour la valeur 0,26 électron de valence par $(\mathring{A})^3$, tandis que pour les composés du vanadium, ce maximum se situe à la valeur 0,36

Nous avons entrepris l'étude des composés suivants :

$V_3 Si_x Ge_{1-x}$

$V_3 Ga_x Ge_{1-x}$

$V_3 Si_x Ga_{1-x}$

Il a été publié, pendant le cours de notre étude, un article de G. Otto (35) sur les composés de formule $V_3 Si_x Ga_{1-x}$. Les résultats auxquels cet auteur aboutit, sont sensiblement analogues aux nôtres.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les résultats que nous avons obtenus sur les composés binaires, bases des solutions solides indiquées précédemment.

Nature du composé A 15	Nbre d'électrons de valence par atome	Paramètre de la maille	Nbre d'électrons de valence par $(\mathring{A})^3$	Température critique d'échantillons non trempés
$V_3 Si$	4,75	4,723	0,3607	16,6 (°K)
$V_3 Ga$	4,50	4,816	0,3223	14,2 (°K)
$V_3 Ge$	4,75	4,769	0,3504	6,1 (°K)

Nature du composé A 15	Largeur de transition	Température critique d'échantillons trempés	Largeur de transition	Phases présentes
$V_3 Si$	$< \frac{2}{10}$ (°K)	16,85 (°K)	$< \frac{2}{10}$ (°K)	A 15 + 3 raies (Int. très faibles) attribuées à $V_5 Si_3$
$V_3 Ga$	$< \frac{2}{10}$ (°K)	14,5 (°K)	$< \frac{2}{10}$ (°K)	A 15
$V_3 Ge$	$< \frac{2}{10}$ (°K)	6,2 (°K)	$< \frac{2}{10}$ (°K)	A 15

Dans le tableau suivant, nous avons rassemblé les résultats concernant les composés ternaires que nous avons préparés (traitement thermique, phases présentes) :

Nature du composé A 15	Traitement thermique	Phases présentes
$V_3 Si_{0,8} Ge_{0,2}$ $V_3 Si_{0,6} Ge_{0,4}$ $V_3 Si_{0,4} Ge_{0,6}$ $V_3 Si_{0,2} Ge_{0,8}$	1100 ° C 48 heures	A 15 + 3 raies attribuées à $V_5 Si_3$
$V_3 Ga_{0,8} Ge_{0,2}$ $V_3 Ga_{0,6} Ge_{0,4}$ $V_3 Ga_{0,4} Ge_{0,6}$ $V_3 Ga_{0,2} Ge_{0,8}$	1050 ° C 48 heures	A 15
$V_3 Si_{0,8} Ga_{0,2}$ $V_3 Si_{0,6} Ga_{0,4}$ $V_3 Si_{0,4} Ga_{0,6}$ $V_3 Si_{0,2} Ga_{0,8}$	1100 ° C 48 heures	A 15 + 3 raies attribuées à $V_5 Si_3$

I - SYSTEME $V_3 Si_x Ge_{1-x}$:

La figure (20) montre l'allure de la courbe de température critique, de la constante du réseau en fonction du pourcentage de germanium dans ce système ternaire. Dans ce système, le nombre d'électrons de valence par atome demeure inchangé (4,75) tandis que le nombre d'électrons de valence par $(Å)^3$ passe de la valeur 0,3607 pour V_3 Si pur à la valeur 0,3504 pour V_3 Ge pur.

Ces échantillons ne sont pas à une seule phase, on trouve dans le diagramme Debye-Scherrer en plus des raies dues au composé A 15, trois raies de faible intensité (troisième partie, Etude de Résistivité) dues à $V_5 Si_3$. La largeur des raies semble indiquer une parfaite solubilité de V_3 Si et de V_3 Ge (les raies sont légèrement plus larges dans un seul cas $V_3 Si_{0,6} Ge_{0,4}$).

.../.

./...

II - SYSTEME $V_3 Ga_x Ge_{1-x}$:

La figure (21) montre l'allure de la courbe de température critique et de la constante du réseau en fonction du pourcentage de germanium. Dans ce système, le nombre d'électrons de valence par atome passe de la valeur 4,50 à la valeur 4,75, tandis que le nombre d'électrons de valence par $(Å)^3$ passe de 0,3223 à la valeur 0,3504. On constate que la décroissance de la courbe est beaucoup moins abrupte que dans le cas précédent.

Tous ces échantillons présentent une seule phase. Les raies Debye-Scherrer semblent indiquer une parfaite solubilité.

III - SYSTEME $V_3 Si_x Ga_{1-x}$: (figure 22)

Pour x compris entre 0 et 0,6, on constate un abaissement important de la température de transition, qu'il s'agisse ou non d'échantillons trempés; on constate un minimum pour une valeur comprise entre 0,6 et 0,7. Dans l'article de G.OTTO, signalé précédemment , on trouve pour un échantillon ayant la composition suivante : $V_3 Si_{0,2} Ga_{0,8}$, une température critique de l'ordre de 14 °K (échantillon trempé), alors que nous avons trouvé une valeur légèrement supérieure à 12 °K. Cet auteur signale pour x compris entre 0,8 et 1 un maximum de Tc que nous n'avons pu constater; le nombre d'électrons de valence, passe de la valeur 4,75 (V_3 Si) à 4,50 (V_3 Ga), le nombre d'électrons de valence par $(Å)^3$ passe de 0,36 à 0,35.

Les raies Debye-Scherrer, obtenues sur ce système indiquent la présence d'une autre phase $V_5 Si_3$, ceci en très faible quantité, dans un domaine tel que x soit au moins compris entre 0 et 0,5. Les raies obtenues sont plus larges que dans les deux systèmes précédents, et tout particulièrement dans le domaine $0,4 < x < 1$.

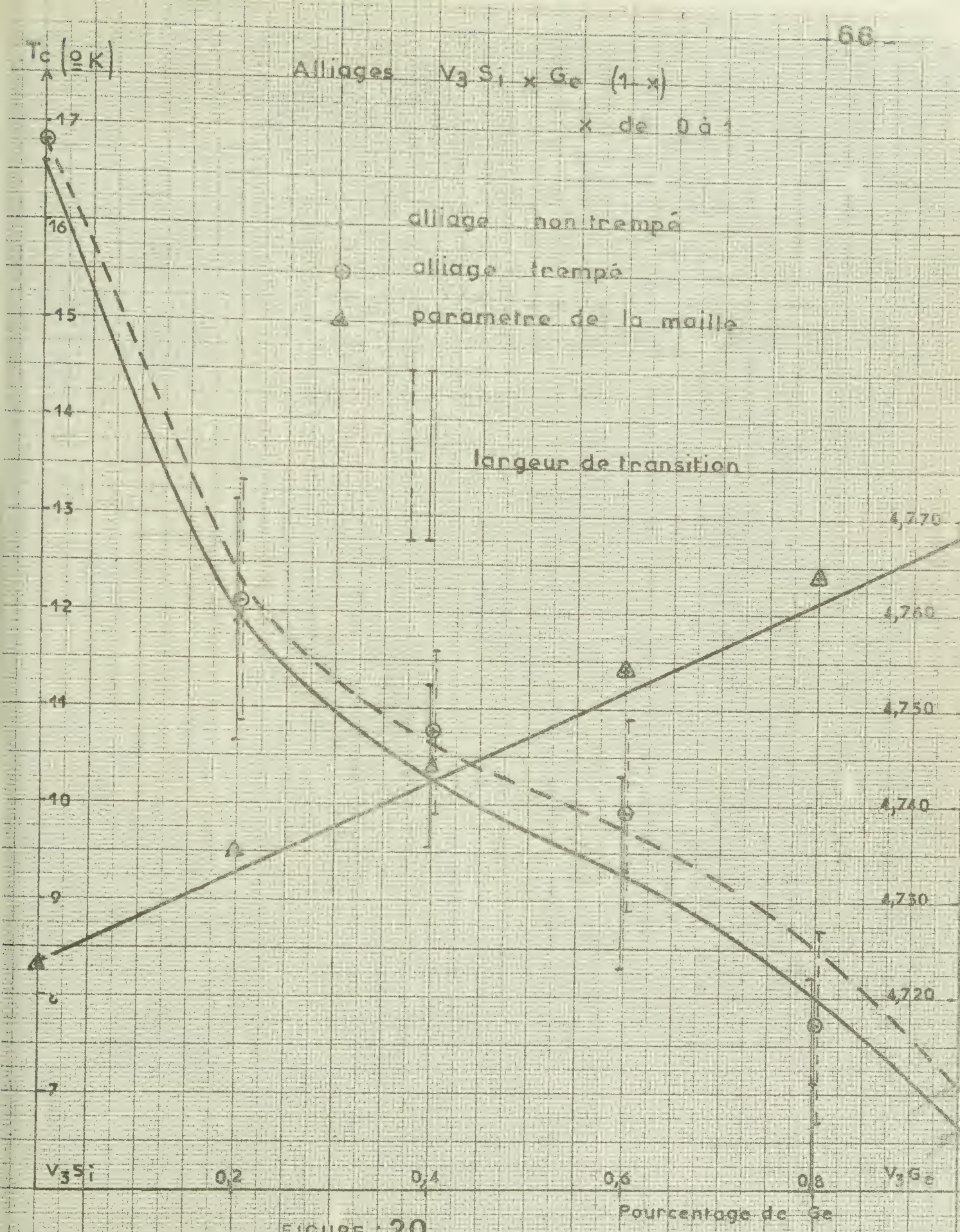

Tc (°K)
Alliages $V_3 Si_x Ge_{(1-x)}$
x de 0 à 1
alliage non trempé
alliage trempé
parametre de la maille
largeur de transition
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
4,770
4,760
4,750
4,740
4,730
4,720
V_3Si
0,2
0,4
0,6
0,8
V_3Ge
Pourcentage de Ge

FIGURE 20

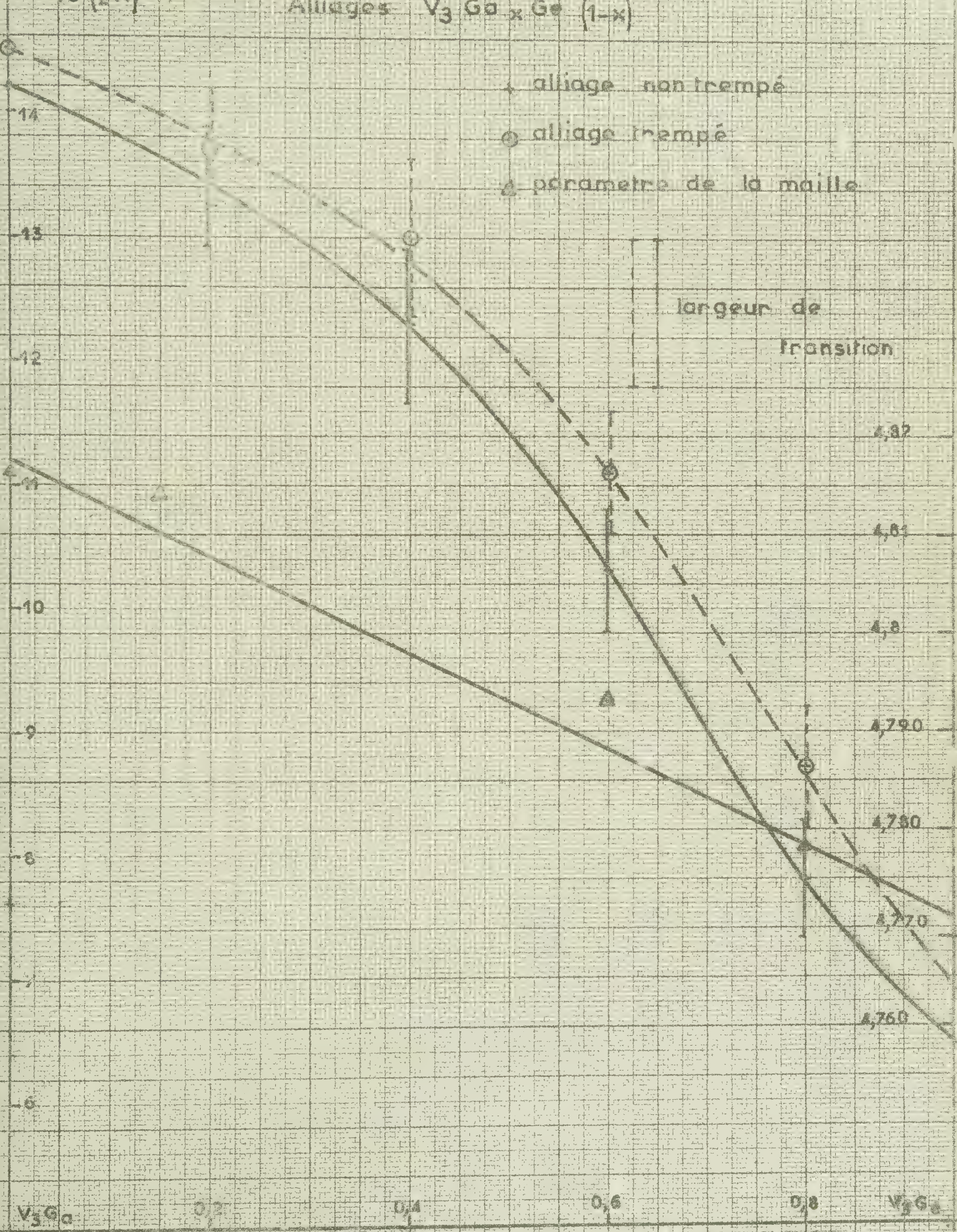

Tc (°K)
Alliages $V_3 Ga_x Ge_{(1-x)}$
alliage non trempé
alliage trempé
paramètre de la maille
largeur de transition
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
4,82
4,81
4,8
4,790
4,780
4,770
4,760
V_3Ga
0,2
0,4
0,6
0,8
V_3Ge
Pourcentage de Ge

FIGURE 21

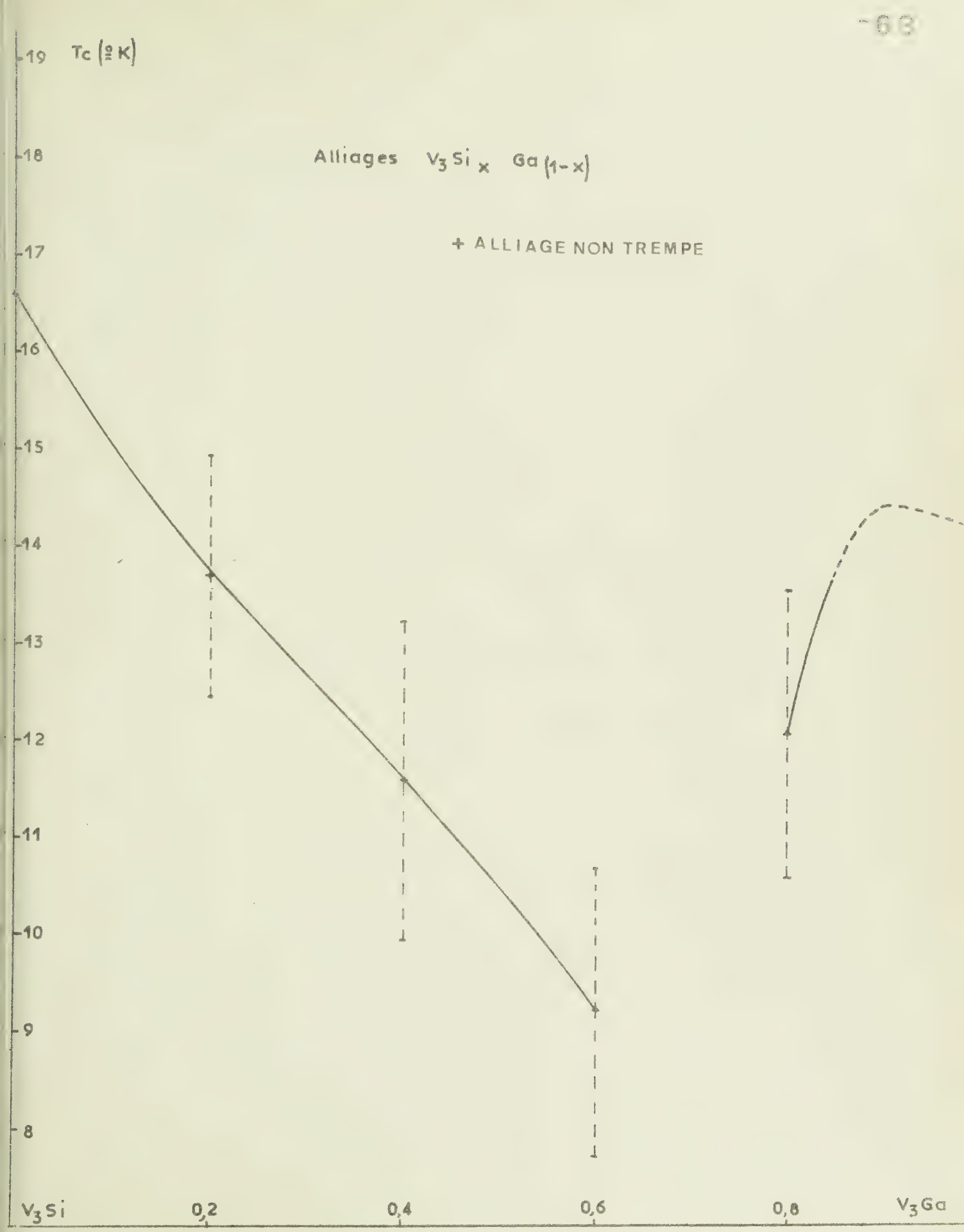

Tc (°K)
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
Alliages $V_3Si_x\ Ga_{(1-x)}$
+ ALLIAGE NON TREMPE
V_3Si
0,2
0,4
0,6
0,8
V_3Ga
Pourcentage de Ga

FIGURE 22

T R O I S I E M E - P A R T I E

-:-:-:-:-:-

- C H A P I T R E I -

-:-:-:-

GENERALITES SUR LA RESISTIVITE

A) - INTRODUCTION

Dès la découverte des alliages supraconducteurs à champ critique élevé, on a envisagé leur emploi dans de nombreuses applications pratiques. L'idée qui prédomine au départ est bien entendu la production de champs magnétiques intenses. Les matériaux possédant de telles propriétés sont : pour le système A_{15}, les composés Nb_3Sn et V_3Ga, qui transportent des densités de courant de 10^5 A/cm^2 à 80 kilogauss et, dans le cas de solutions solides, ce sont des alliages Nb-Ti et Nb-Zr. Ces matériaux, par la suite, ont été utilisés pour fabriquer des bobines capables de stocker de l'énergie, cette énergie pouvant être libérée dans des temps très brefs dans une résistance de charge après ouverture d'un interrupteur qui passe de l'état supraconducteur à l'état normal, soit par application d'un champ magnétique, soit par élévation de température, soit par un mélange de ces deux méthodes. Une étude de résistivité en fonction de la température de ces matériaux est nécessaire pour la réalisation de cet interrupteur.

./...

B) - GENERALITES SUR LA RESISTIVITE

1°/ - Résistivité résiduelle (Règle de Matthiessen)

La résistivité d'un métal ρ_T est fonction de la température, mais, en approchant du zéro absolu, la résistivité tend vers une valeur résiduelle constante, appelée résistivité résiduelle ρ_o. Cette quantité ρ_o provient de la présence d'impuretés, de déformations et d'imperfections du réseau électrique. Déformations et imperfections dans le réseau peuvent être d'origine mécanique (écrouissage), elles peuvent également être introduites par irradiation. Les impuretés influent de manière prépondérante sur ρ_o. Ainsi, la résistivité du niobium peut passer de la valeur 0,1 $\mu\ \Omega$ cm pour une dissolution d'oxygène atteignant 10% en poids d'oxygène; cependant, dans les métaux purs et recuits, ρ_o est une petite fraction de la résistivité totale à la température ambiante.

$\rho_T - \rho_o$ est la résistivité du métal pur. Dans le cas d'un métal non magnétique, cette résistivité est dite idéale ou intrinsèque ρ_{iT} ; elle dépend de la température.

- la règle de Matthiessen s'écrit :

$$\rho_T = \rho_o + \rho_{iT} \qquad (23)$$

- Pour les métaux ferromagnétiques et antiferromagnétiques, il existe en dessous de leurs températures de transition magnétique, une contribution supplémentaire à ρ_T qui dépend de la température. On a dans ce cas :

$$\rho_T = \rho_o + \rho_{iT} + \rho_{mT}$$

La règle de Matthiessen est valable pour les alliages de faible concentration et commence à ne plus l'être quand la concentration devient telle que ρ_o n'est plus une petite fraction de ρ_i, ou quand il y a d'importantes différences entre les dimensions et valences des atomes constituant l'alliage.

2°/ - Influence de la température sur la résistivité

a) - Résistivité à des températures supérieures à la température de Debye : on démontre que dans le domaine des températures supérieures à la température de Debye, que la résistivité est proportionnelle à la température :

(24) $\rho_{iT} = C \times \frac{T}{M\theta^2}$ pour $T >> \theta$ C : constante
M : masse de l'atome

./...

b) - Résistivité à des températures basses et intermédiaires : aux basses températures, toutefois supérieures à 20° K, la résistivité décroît plus vite que linéairement : comme T^3, pour certains métaux et, comme T^5, pour beaucoup d'entre eux. Pour ces derniers, l'équation de la théorie de Bloch se réduit à ρ_{iT} proportionnelle à T^5 à la limite des basses températures :

$$\rho_{iT} = \frac{C}{M\theta_R} \left(\frac{T}{\theta_R}\right)^5 \int_0^{\theta_R/T} \frac{x^5\, dx}{(e^x-1)(1-e^{-x})} \qquad (25)$$

M : masse atomique du métal

C : constante

θ_R : température caractéristique de la résistivité du réseau métallique, comme la température de Debye θ_D est caractéristique de la chaleur spécifique du réseau d'un corps solide.

Aux hautes températures $T >> \theta_R$, l'intégrale est équivalente à $\frac{1}{4}\left(\frac{\theta_R}{T}\right)^4$, ρ_{iT} est proportionnelle à T.

Aux basses températures $T >> \theta_R$, la loi de variation est en T^5.

c) - Les métaux de transition aux basses températures : (36) (37) (38) (39)

En supposant que leurs résistivités élevées sont dues principalement à la dispersion des électrons de conduction dans les états vacants de la couche d, Mott et Wilson ont obtenu une expression de la résistivité :

$$\rho_T = K \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_{\theta'/T}^{\theta_D/T} \frac{z^3\, dz}{(e^z-1)(1-e^{-z})} \qquad (26)$$

θ_D : température de Debye

θ' : ($<< \theta_D$) température en dessous de laquelle il n'y a plus de transition s.d.

Aux hautes températures ρ_T est proportionnelle à T et l'équation précédente devient :

$$\rho_T = \left(\frac{\theta_D^2 - \theta'^2}{2\,\theta_D^3}\right) T \qquad (27)$$

tandis qu'à basse température ($T << \theta'$) :

$$\rho_T = \left(\frac{\theta'}{\theta_D}\right)^3 \exp\left(-\left(\frac{T_o}{T}\right)\right) \qquad (28)$$

- C H A P I T R E II -

-:-:-:-

ELABORATION DES ECHANTILLONS

Nous avons étudié la résistivité des alliages suivants : V_3Ga, V_3Ge, V_3Si, Nb_3Sn.

Nous sommes partis pour leur élaboration des métaux suivants :

vanadium et gallium pureté, origine, granulométrie indiqués dans la deuxième partie.

niobium : Alfa - Inorganics, pureté 99,5%

germanium : Foray- Meschenmoser, pureté 99,999%

silicium : Koch - Light, pureté 99,99%

étain : Koch - Light, pureté 99,999%

Ces poudres présentent sensiblement la même granulométrie, après les avoir pesées dans les proportions stoechiométriques V_3X ou Nb_3Sn, mélangées

./...

et comprimées sous forme de plaquettes de dimensions approximatives suivantes : 250 mm x 5 mm x 1,5 mm à 2 mm.

Ces échantillons sont recuits dans des tubes en quartz scellés sous vide. Les échantillons de V_3Ge et de V_3Ga sont au préalable placés dans un tube de vanadium, fermé à ses deux extrémités par des bouchons également en vanadium. Les échantillons sont recuits à des températures voisines de 1100° C pendant 48 heures (voir tableau ci-dessous).

- Les plaquettes obtenues après frittage sont poreuses et très fragiles : il est difficilement envisageable de réaliser sur de tels échantillons des mesures de résistivité. Ces plaquettes sont alors broyées à l'état de poudre la plus fine possible, une partie de la poudre est analysée aux rayons X, une autre partie est reprise, puis comprimée à nouveau sous une pression de 20 t/cm^2.

- Les plaquettes obtenues sont à nouveau placées dans un tube en quartz scellé sous vide et recuites pendant une durée de 48 heures à une température de 1200° C environ.

Nature du composé	Premier traitement thermique		Deuxième traitement thermique	
	Temps	Température (°C)	Temps	Température (°C)
Nb_3Sn	48 h	1150	48 h	1150
V_3Ga	48 h	1100	48 h	1150
V_3Si	48 h	1100	48 h	1150
V_3Ge	48 h	1100	48 h	1150

- Les plaquettes sont alors cuivrées dans un bain à base de sulfate de cuivre. L'électrolyse est assez délicate à réaliser, la valeur correcte de la densité de courant doit être déterminée expérimentalement. Si elle est trop forte, le dépot de cuivre est spongieux et n'adhère pas à la plaquette,

si elle est trop faible, les temps d'électrolyse sont trop importants.

Les échantillons, aprés cuivrage à leurs extrémités, sont recouverts d'un dépôt d'indium, toujours à leurs extrémités à l'aide de décapant.

Une couche de cuivre électrolytique est indispensable ; en effet, la nature de ces échantillons interdit une soudure directe, à l'étain ou à l'indium, pour la réalisation des contacts.

Résultats des études au rayons X.

- V_3Ga : une seule phase (le résultat figure dans la première partie).

- Nb_3Sn : une seule phase ; les résultats obtenus grâce au diagramme de poudre sont résumés dans le tableau (7).

- V_3Ge : une seule phase ; les résultats obtenus grâce au diagramme de poudre sont résumés dans le tableau (8).

- V_3Si : à côté de la phase V_3Si, on recontre dans le diagramme trois raies faibles attribuées à V_5Si_3. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (9).

DIAGRAMME DE POUDRE
du Composé Nb_3Sn (a = 5,289 Å)

h k ℓ	d observé	d calculé	Intensité
200	2,644	2,6445	F.
210	2,3645	2,3653	F.
211	2,1595	2,159	F.
310	1,672	1,6725	F.
222	1,526	1,527	M.f
320	1,4665	1,467	M.
321	1,413	1,4135	M.F
400	1,322	1,322	M.
420	1,182	1,1827	M.
421	1,154	1,154	M.F
332	1,127	1,1276	M.F

- Tableau 7 -

DIAGRAMME DE POUDRE

DU COMPOSE V_3 Ge (a = 4,769 Å)

h k l	d observé	d calculé	Intensité
110	3,372	3,372	T.f.
200	2,384	2,3845	F.
210	2,1325	2,1329	T.F.
211	1,9473	1,947	T.T.F.
220	1,687	1,686	T.f.
310	1,5085	1,508	m.f.
320	1,322	1,3227	m.F.
321	1,274	1,2745	T.T.F.
400	1,1928	1,1922	F.

- Tableau 8 -

DIAGRAMME DE POUDRE

DU COMPOSE V_3 Si (a = 4,723 Å)

-:-:-:-:-:-:-

h k l	d observé	d calculé	Intensité
200	2,361	2,3615	m.
210	2,1115	2,1122	T.T.F.
211	1,928	1,9281	T.F.
222	1,363	1,3634	m.
320	1,3095	1,310	F.
321	1,2626	1,2623	T.T.F.
400	1,18.	1,1808	T.F.

- Tableau 9 -

On trouve dans ce diagramme trois raies étrangères attribuées au composé $V_5 Si_3$ et situées, la première entre les raies 200 et 210, la deuxième entre les raies 210 et 211, la troisième entre les 320 et 321.

- C H A P I T R E III -

-:-:-:-:-

MESURE DE RESISTIVITE

A) - PRINCIPE

A partir des mesures de la résistance R des échantillons et de leurs dimensions géométriques, nous obtenons leur résistivité :

$$\rho = R \times \frac{S}{\ell}$$

ℓ = longueur

S = section

La résistance est mesurée par la méthode dite des quatres fils, c'est à dire en utilisant deux prises de tension séparées des deux amenées de courant.

B) - LE PORTE ECHANTILLON :

Les échantillons, après cuivrage, sont soudés à l'indium entre deux petites masses de cuivre servant de relai pour les amenées de courant; une de ces masses est fixe, l'autre est mobile, maintenue pressée contre l'échantillon

./...

par un ressort. Les contraintes, dues à la différence de dilatation entre la plaquette et le support en nylon, sont ainsi minimisées et sans effet sur les soudures. Deux petits couteaux en laiton, maintenus pressés à la surface des plaquettes, assurent les prises de tension. Les deux points de prise de tension doivent être séparés des extrémités de l'échantillon où sont disposées les connexions d'arrivée du courant de mesure : on évite ainsi les perturbations que peuvent provoquer localement des élévations de température dues au passage du courant dans les résistances de contact.

C) - L'ensemble cryogénique est analogue à celui utilisé pour la mesure des températures critiques par la méthode magnétique, à la différence près que nous avons placé une résistance dans le calorimètre, afin d'assurer une montée plus rapide en température.

D) - DESCRIPTION DU PROCEDE DE MESURE

1°/ - Mesure entre la température critique de l'échantillon et 77° K. Afin de suivre l'évolution de la résistivité de l'échantillon dans ce domaine de température, nous utilisons un enregistreur XY.

En Y, nous appliquons la tension aux bornes de l'échantillon. En X, nous appliquons une tension proportionnelle, soit à une résistance au carbone Allen Bradley, soit à la résistance d'un fil de platine dont la courbe de résistivité varie linéairement à partir de 20° K. Ces deux résistances sont étalonnées à l'aide du thermomètre à gaz. Un vide d'isolement est réalisé entre l'enceinte de mesure et le bain d'hélium.

2°/ - Mesure entre 77° K et la température ambiante

Le procédé de mesure est le même que celui décrit précédemment. On utilise uniquement dans ce domaine le thermomètre à la résistance de platine. On part d'un bain d'azote dans lequel est plongé l'ensemble cryogénique ; après homogénéisation de la température, on retire l'ensemble cryogénique du bain d'azote et, au fur et à mesure de l'échauffement, on mesure la résistivité jusqu'à la température ambiante.

On mesure la largeur et l'épaisseur des plaquettes avec un palmer et la distance entre les couteaux de prise de tension avec un cathétomètre.

- C H A P I T R E IV -

-:-:-:-:-

RESULTATS

La résistivité de tous ces alliages varie linéairement avec la température au voisinage de 300° K, et exponentiellement aux basses températures.

Elle peut s'écrire :

$$\rho = \rho_o + \rho_1' T + \rho_2 \exp - \frac{T_o}{T}$$

pour des températures $T << T_o$ le terme exponentiel est prépondérant dans la formule précédente.

Le terme ρ_o, résistivité résiduelle, n'a pas dans nos résultats une grande signification, puisque ces alliages sont élaborés par frittage. (Comme nous l'avons déja signalé, ce terme est très sensible aux déformations et imperfections du réseau). Nous devons cependant noter que pour chaque composé,

./...

Nature du composé A_{15} dont on a tracé la courbe de résistivité	Nombre d'électrons de valence par atome : e/a	Paramètre de la maille a : (A)	Nombre d'électrons de valence par : $(Å)^3$	Température critique d'échantillons non trempés : (°K)
V_3Si	4,75	4,723	0,3607	16,6
V_3Ga	4,50	4,816	0,3223	14,2
V_3Ge	4,75	4,769	0,3504	6,2
Nb_3Sn	4,75	5,287	0,257	18

Nature du composé A_{15} dont on a tracé la courbe de résistivité	Largeur de transition	Température critique d'échantillons trempés (°K)	Remarque
V_3Si V_3Ga V_3Ge Nb_3Sn	2 à 3 dixième de °K	14,5	On observe pour la courbe de résistivité du composé V_3Si, un changement de pente aux environs de 23°K, qui peut correspondre à la transformation martensitique de ce composé signalée dans la littérature.

- Tableau 10 -

nous avons testé un nombre élevé d'échantillon et que la résistivité résiduelle est reproductible à 10 % près.

Nous avons pu déterminer ρ'_1 et ρ_2 qui, par contre sont indépendants des défauts du réseau, et du mode d'élaboration de l'échantillon. Le terme ρ_2 est déterminé avec une précision voisine de 5%. Le terme ρ_1 est déterminé avec une précision légèrement supérieure; il s'exprime en Ω - cm/°K, ρ_2 s'exprime en Ω - cm de même que ρ_o.

a) - Résultats concernant le composé V_3Ga :

Nous avons vérifié par dosage chimique (deuxième partie chapitre que le rapport de Stœchiométrie était bien vérifié pour ce composé. Nous avons mesuré les résistivités du composé trempé et non trempé. Les résultats concernant ces deux types d'alliages sont représentés par les courbes, fig.(22)(24)(25) La partie exponentielle est identique dans les deux cas :

La résistivité peut s'écrire

$$\rho = 6,7 \times 10^{-5} + 1,9 \times 10^{-8}T + 13 \times 10^{-5} \exp - \frac{90}{T}$$

dans le cas de l'alliage non trempé ;

et $$\rho = 6 \times 10^{-5} + 1,6 \times 10^{-8}T + 13 \times 10^{-5}\exp - \frac{90}{T}$$

dans le cas de l'alliage trempé.

b) - Résultats concernant le composé V_3Si : fig. (26)(27)

C'est dans le cas de ce composé que nous avons la moins bonne concordance avec la formule, en particulier dans le domaine de température où la croissance exponentielle s'atténue, et où la partie linéaire devient prépondérante.

La résistivité peut s'écrire dans ce cas :

$$\rho = 1,55 \times 10^{-5} + 1,4 \times 10^{-8}T + 32 \times 10^{-5} \exp - \frac{140}{T}$$

c) - Résultat concernant V_3Ge : fig. (28)(29)

La résistivité peut s'écrire :

$$\rho = 1,4 \times 10^{-5} + 5,5 \times 10^{-8}T + 17,5 \times 10^{-5} \exp - \frac{90}{T}$$

./...

.../. d) - Résultats concernant Nb_3Sn : (41) , Fig. (30) et (31)

La résistivité de ce composé peut s'écrire :

$$\rho = 2{,}08 \times 10^{-5} + 5 \times 10^{-8}\, T + 14{,}5 \times 10^{-5} \exp - \frac{85}{T}$$

Nous n'avons pas déterminé avec précision le pourcentage d'étain présent dans l'alliage, le rapport de stoechiométrie est près d'être réalisé (la température de transition se situe à 17,9° K). On trouve dans la littérature (41) une valeur de la température de Debye pour ce composé, $\theta_D = 290°K$.

Si l'on considère le rapport des coefficients du terme linéaire :

$$\rho_T = \left(\frac{\theta_D^2 - \theta^{*2}}{2\theta^3_D}\right)T$$ terme prépondérant à haute température.

et du terme exponentiel (troisième partie, chapitre 1)

$$\rho_T = \left(\frac{\theta'}{\theta_D}\right)^3 \exp\left(-\frac{T_o}{T}\right)$$ terme prépondérant à basse température.

ce rapport peut s'écrire :

$$r = \frac{(\theta_D^2 - \theta'^2)/2\theta_D^3}{(\theta'/\theta_D)^3}$$

où $\theta' = T_o = 85°$ K.

D'après nos résultats, ce rapport est voisin de 3×10^{-4} $(°K)^{-1}$.

On calcule ce rapport à partir de :

$$r = \frac{(\theta_D^2 - \theta'^2)/2\theta_D^3}{(\theta'/\theta_D)^3}$$

en remplaçant θ_D par 290° K et T_o par la valeur que nous avons trouvé, soit 85° K.

On trouve pour r une valeur de 7×10^{-2} $(°K)^{-1}$.

Ces résultats semblent montrer que, dans ce cas, le modèle de Mott et Wilson est en défaut. Il a été proposé pour expliquer la loi de résistivité en fonction de la température de ces composés un modèle type terre-rare, (42) .

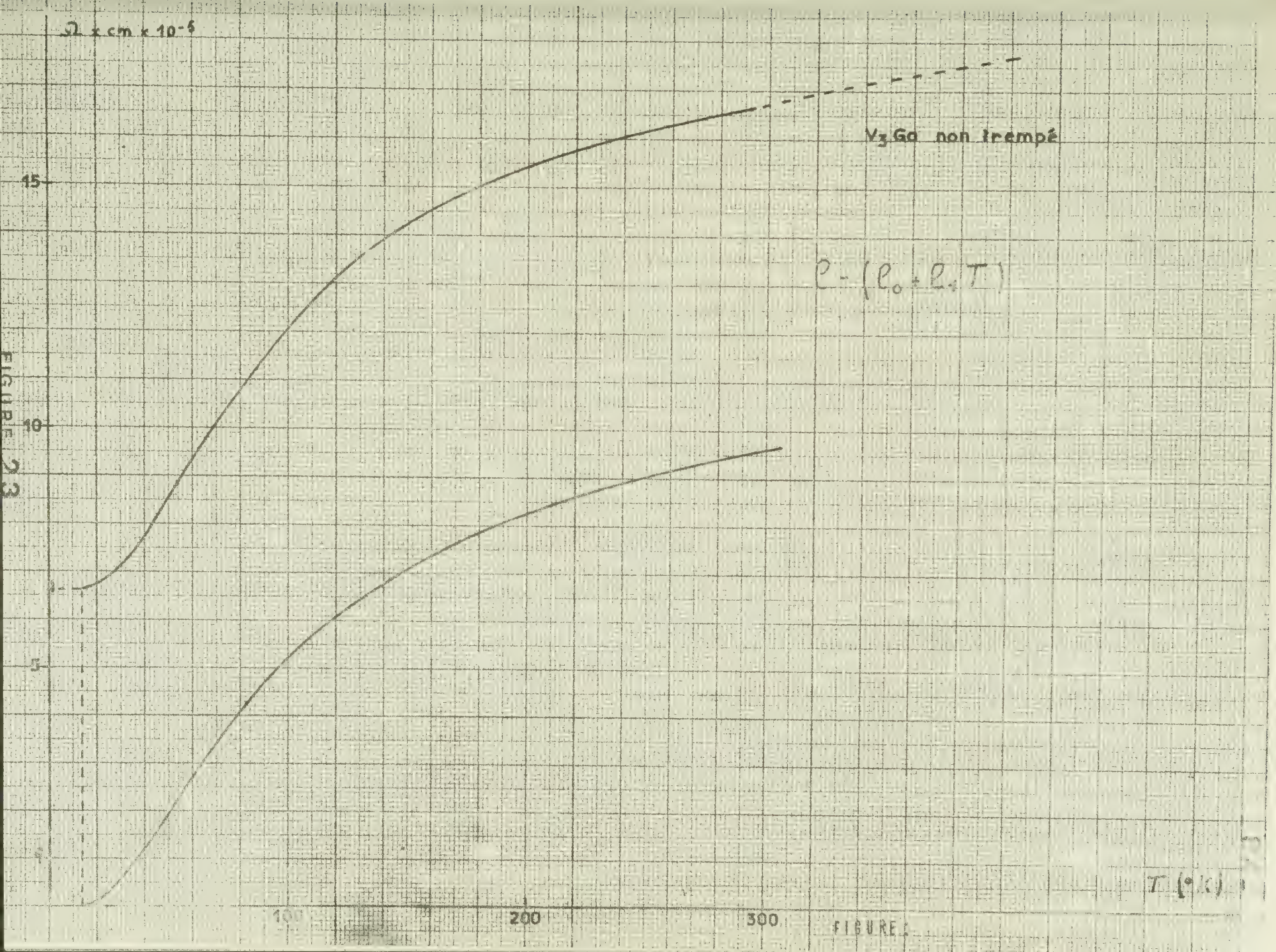


FIGURE 1

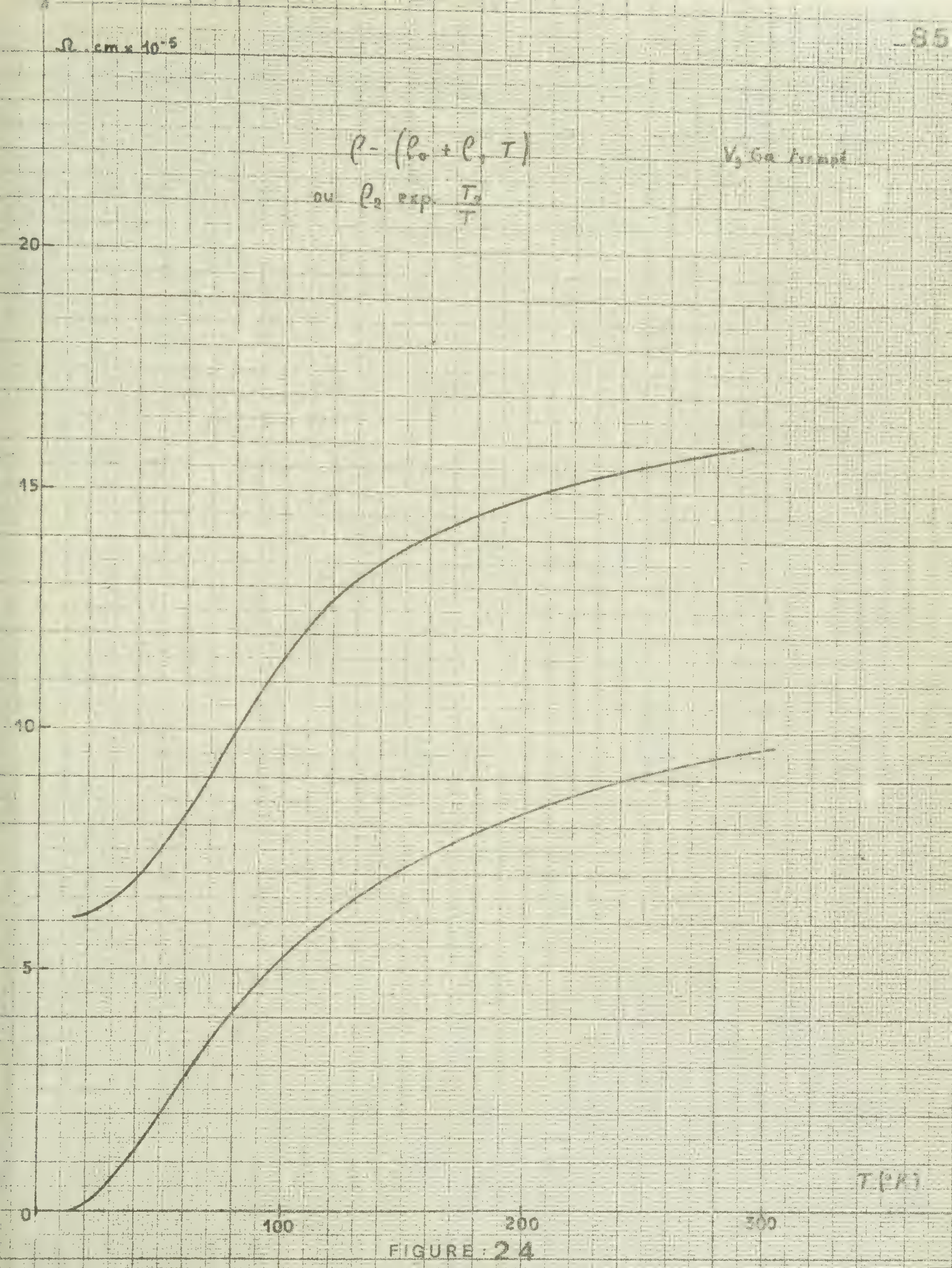

Ω . cm x 10⁻⁵
ρ = (ρ₀ + ρ₁ T)
ou ρ₂ exp. T₂/T
V₃ Ga frittage
20
15
10
5
0
100
200
300
T (°K)

FIGURE : 24

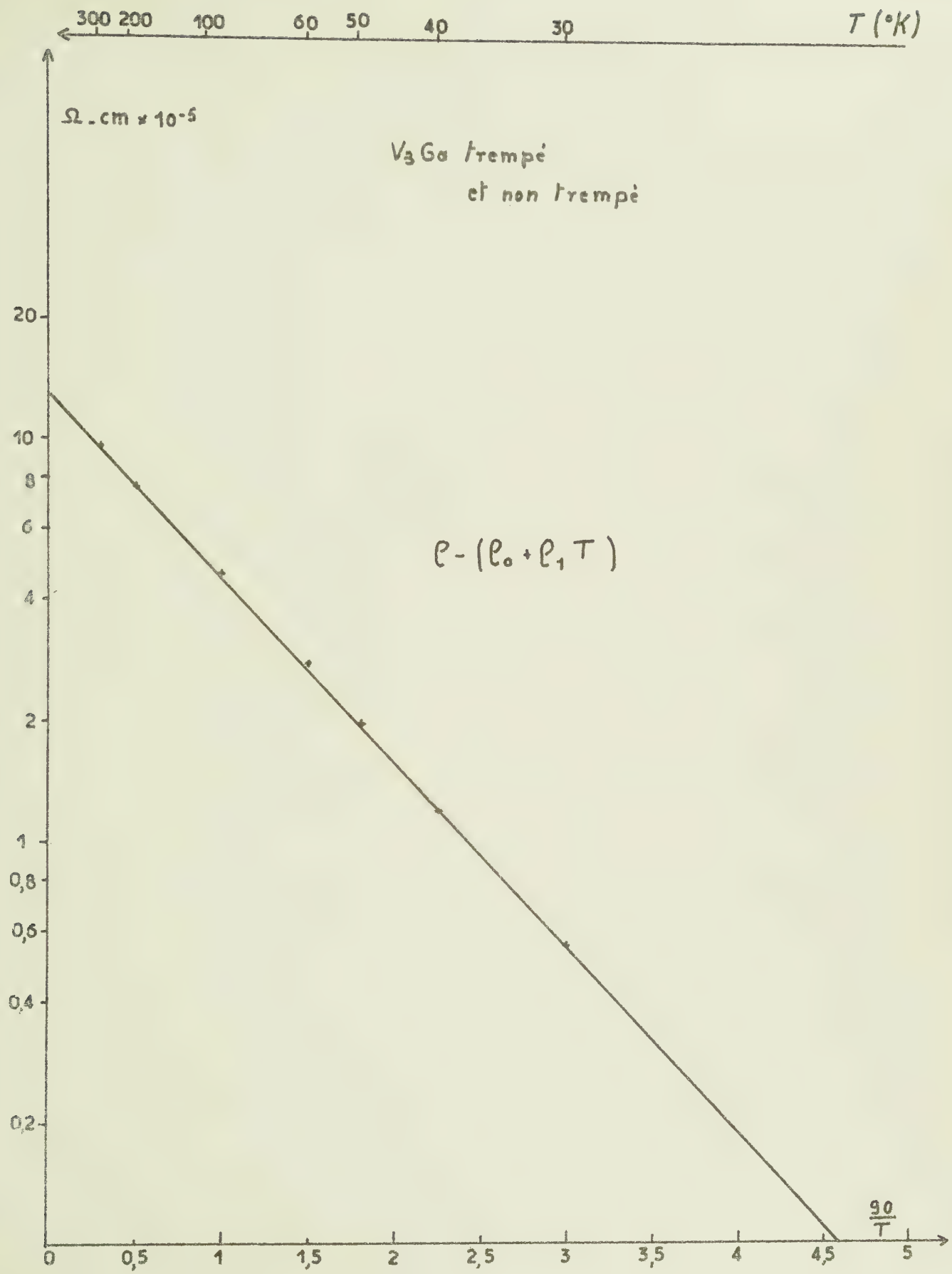

300 200 100 60 50 40 30 T (°K)
Ω . cm x 10⁻⁵
V3 Ga trempé
et non trempé
20
10
8
6
4
2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
ρ - (ρ0 + ρ1 T)
90/T
0 0,5 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5

FIGURE : 25

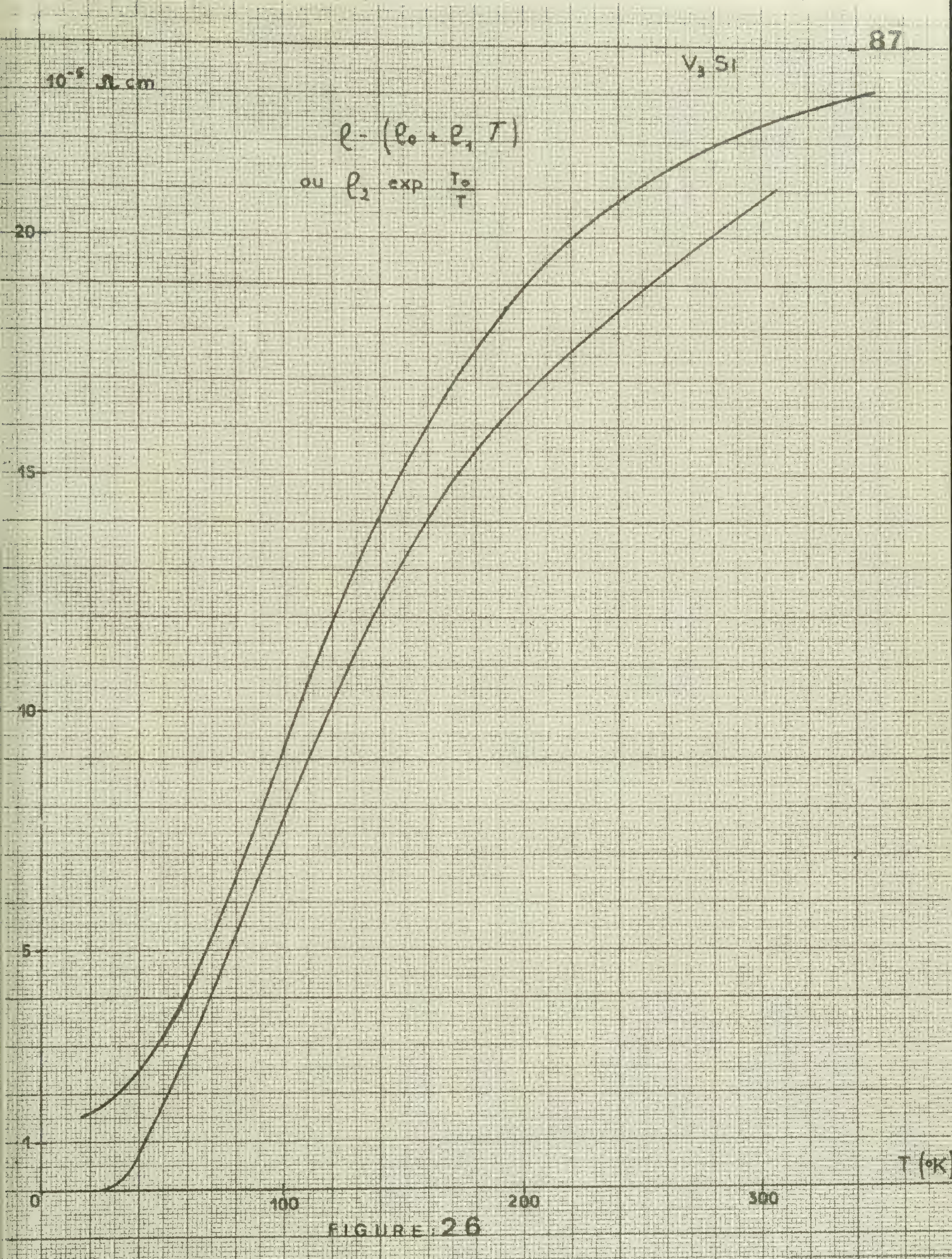

V_3Si
$10^{-6}\ \Omega.cm$
$\rho = (\rho_0 + \rho_1 T)$
ou $\rho_2 \exp \frac{T_0}{T}$
20
15
10
5
1
0
100
200
300
T (°K)

FIGURE : 26

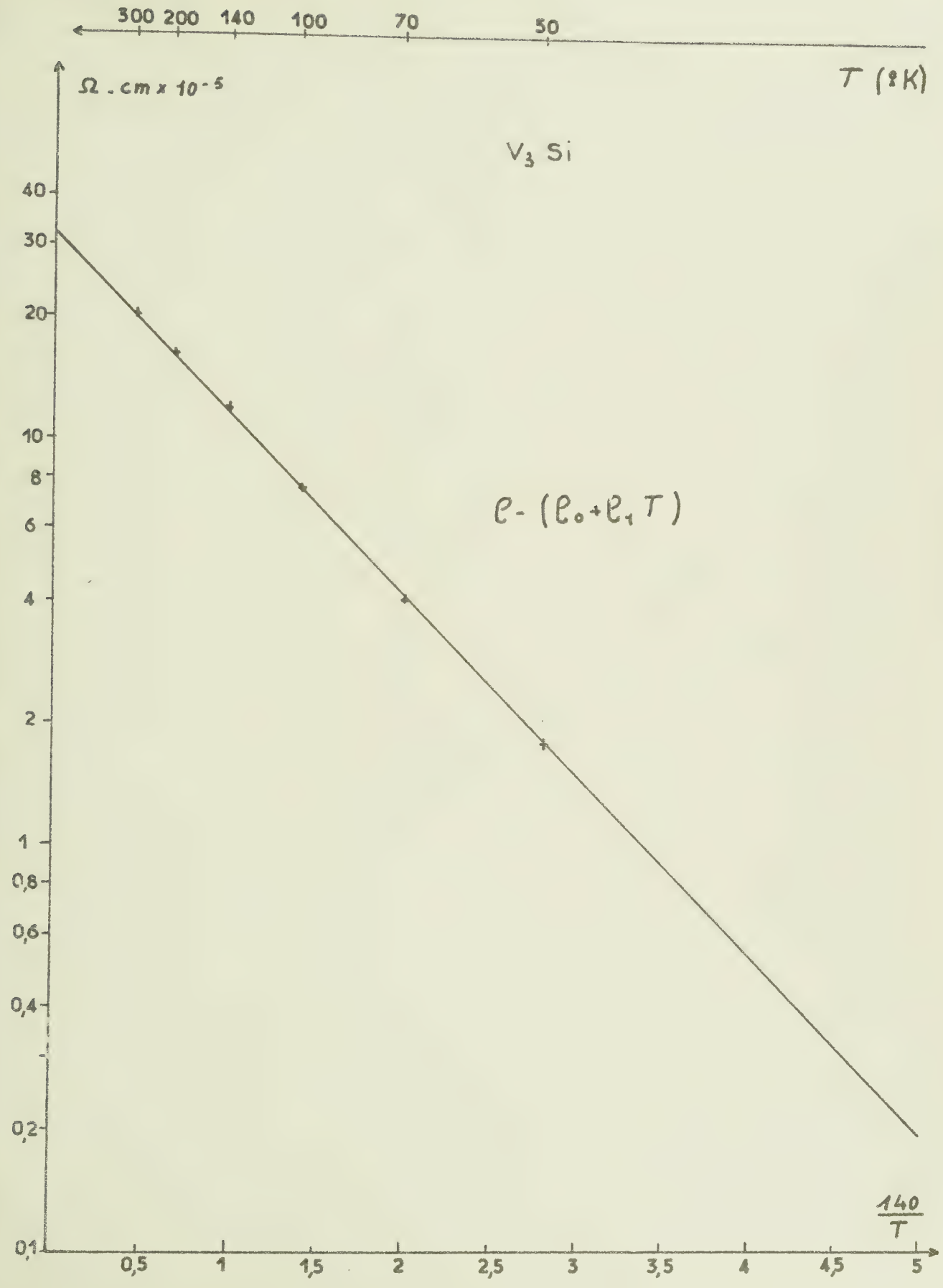
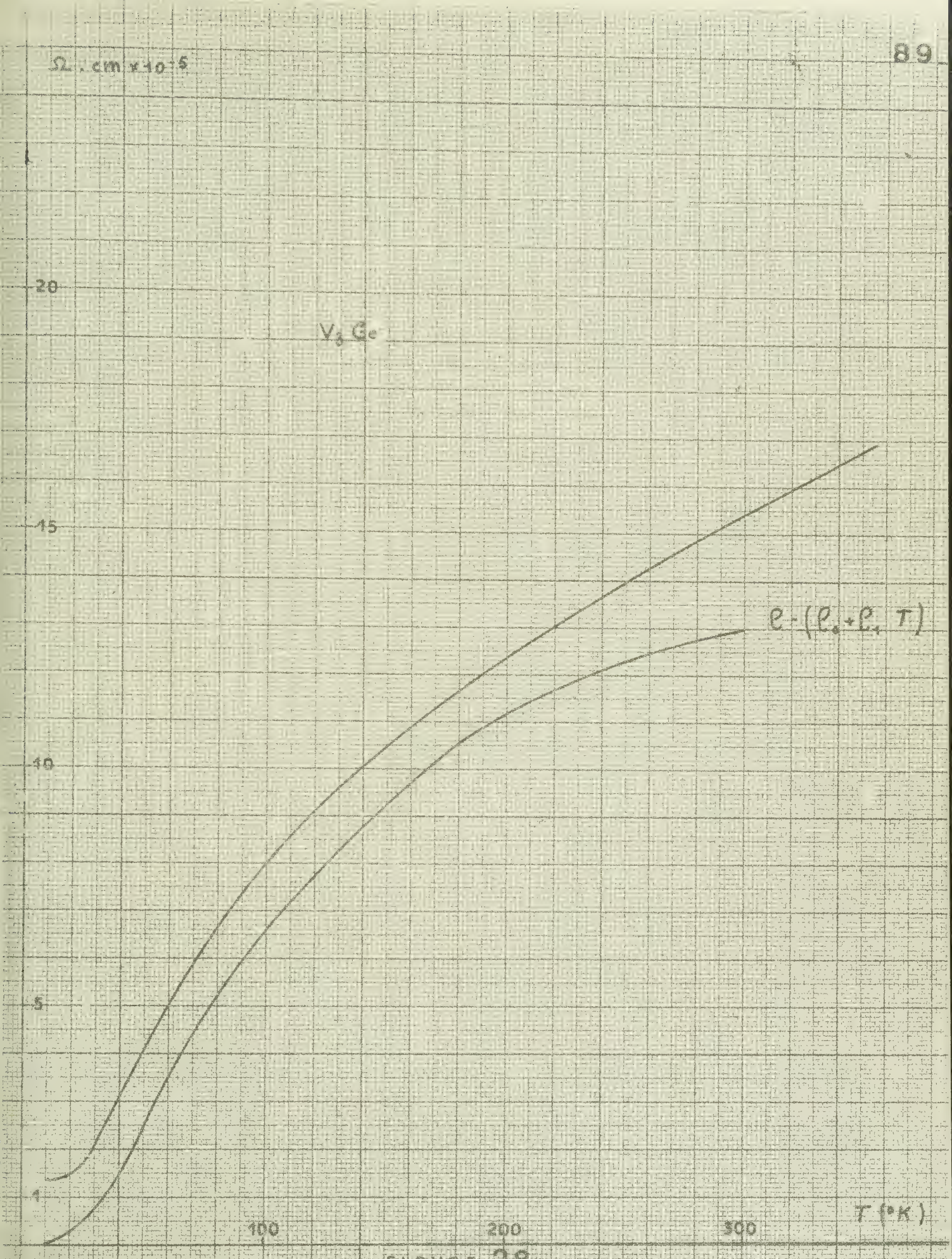

300 200 140 100 70 50
T (°K)
Ω . cm x 10⁻⁵
V₃ Si
40
30
20
10
8
6
4
2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0,1
ρ - (ρ₀ + ρ₁ T)
140/T
0,5 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5

FIGURE : 27


Ω . cm x 10⁻⁵
20
15
10
5
1
V₃ Ge
ρ = (ρ₀ + ρ₁ T)
100
200
300
T (°K)

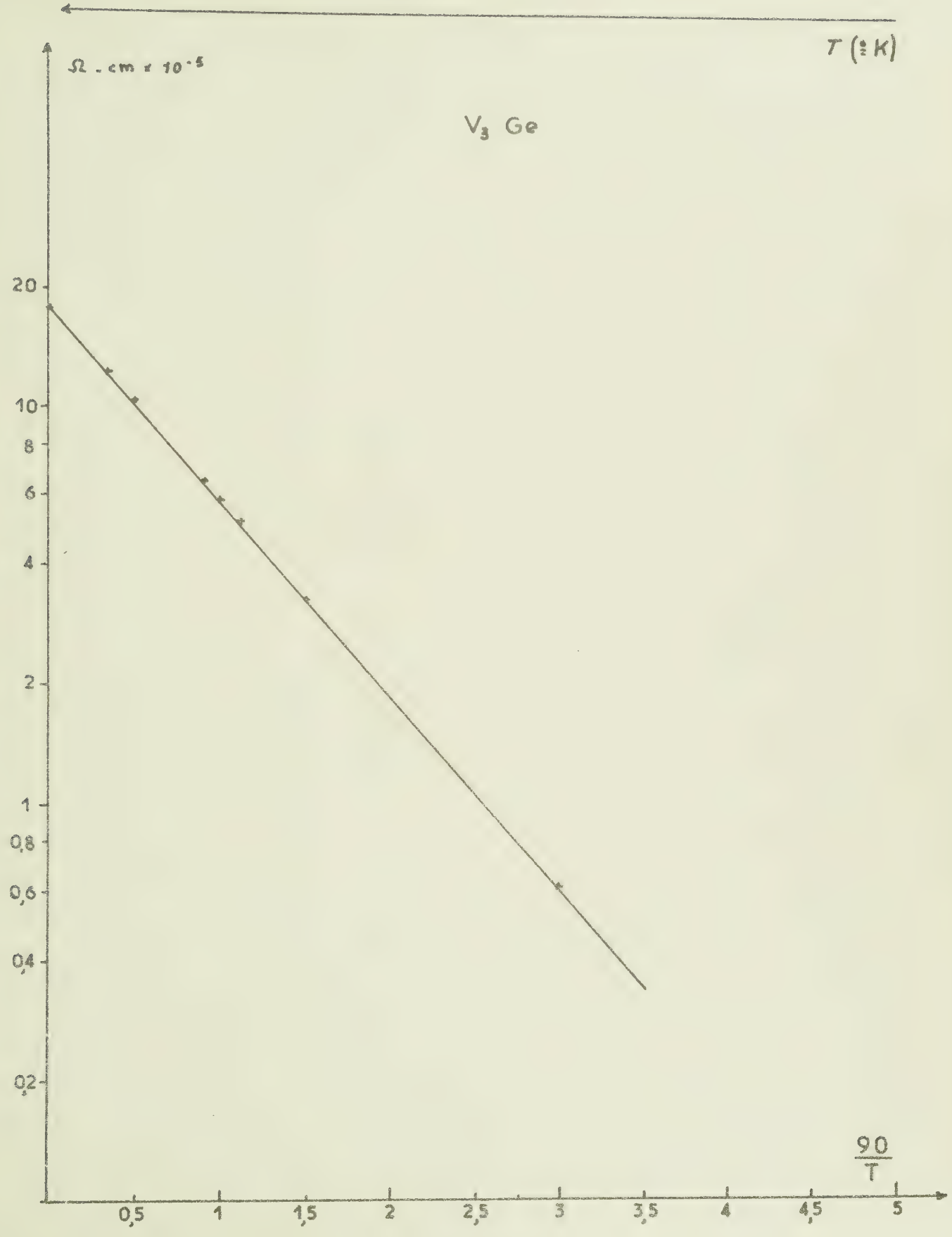


FIGURE: 29

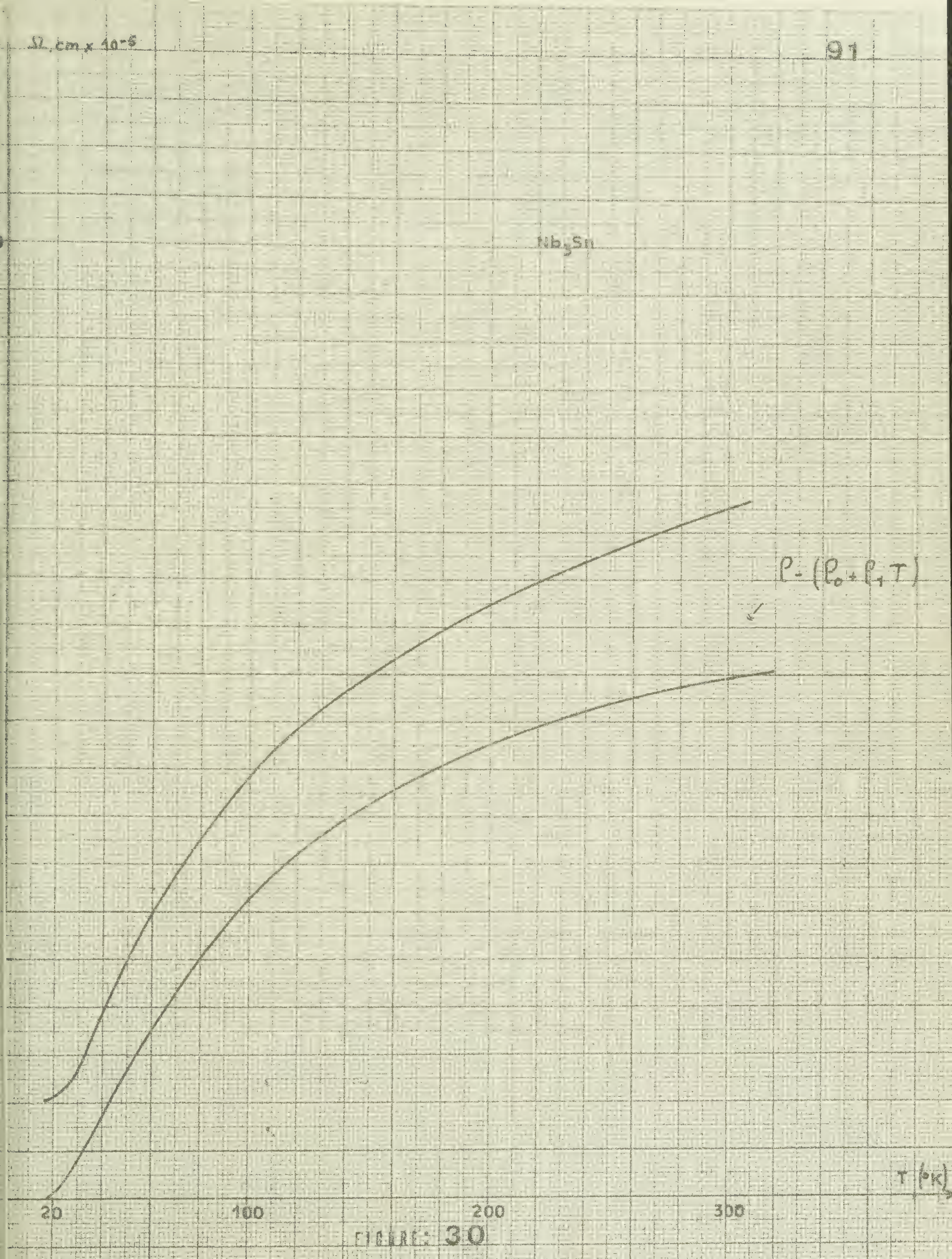


FIGURE 30

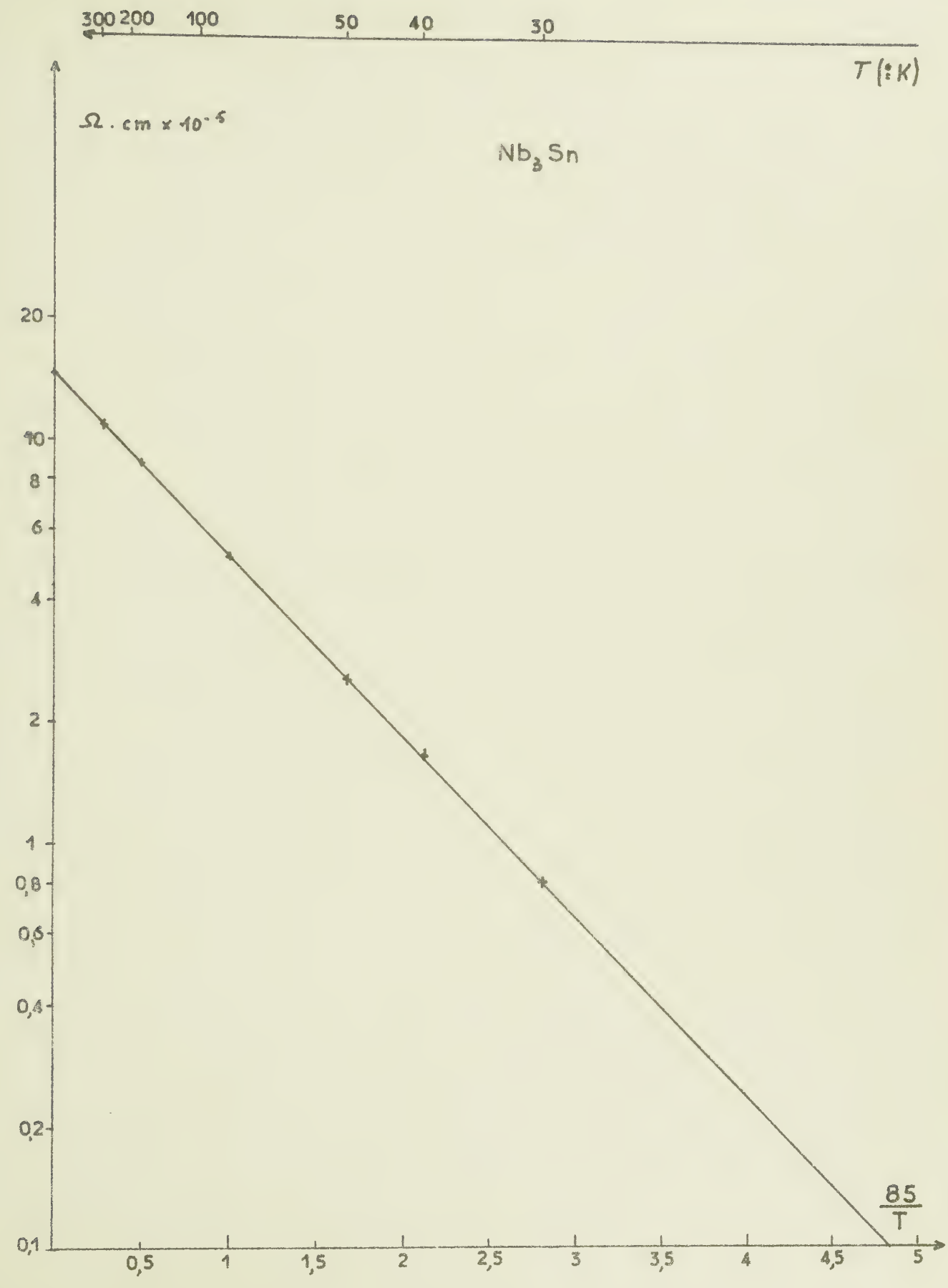

300 200 100 50 40 30
T (°K)
Ω . cm x 10⁻⁵
Nb₃Sn
20
10
8
6
4
2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0,1
0,5 1 1,5 2 2,5 3 3,5 4 4,5 5
85/T

FIGURE :31

Q U A T R I E M E - P A R T I E

-:-:-:-:-

- C H A P I T R E I -

-:-:-

L'EFFET DE L'IRRADIATION SUR LES SUPRACONDUCTEURS

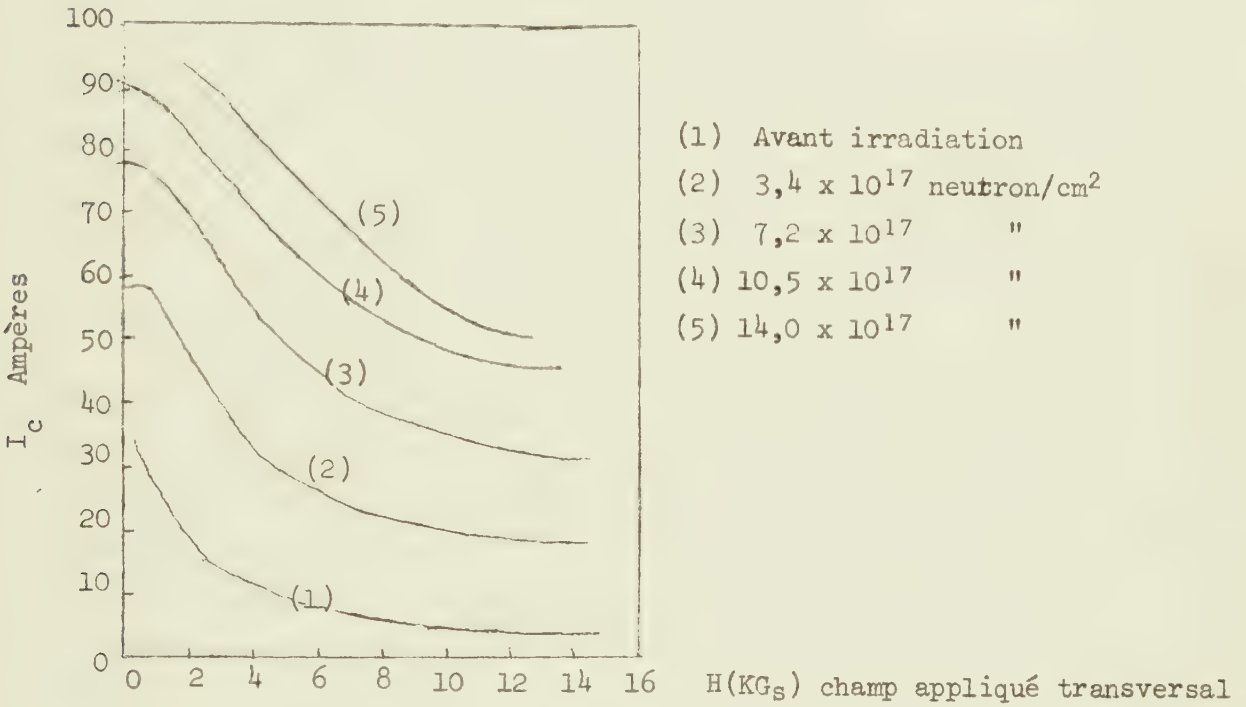
I - INTRODUCTION

Après avoir constaté que l'introduction de défauts dans le réseau cristallin entraine,pour les supraconducteurs,des augmentations de courant critique,de nombreux chercheurs ont essayé d'augmenter les caractéristiques critiques d'alliages supraconducteurs par différentes techniques. Ces défauts peuvent être crées par déformation plastique,traitement thermique, introduction contrôlée d'impuretés chimiques, enfin par irradiation.

C'est à ce dernier processus que nous nous sommes intéressés. De nombreuses études ont été entreprises ces dernières années,dans le but de connaître l'effet des irradiations sur les propriétés des supraconducteurs. Ces études ont été réalisées à l'aide de neutrons (43) (44) (45) (46) (47) (48) de deutérons(49) (50) et de protons(51).A notre connaissance,on ne trouve dans la littérature aucun résultat concernant l'influence des irradiations par des électrons sur les propriétés supraconductrices. Nous avons rapporté ci-dessous les principaux résultats auxquels aboutissent les auteurs des publications précédemment citées.

./...

La figure (32) extraite de la référence (47) montre l'augmentation considérable du courant critique qui parcourt un fil de Nb_3Sn soumis à des flux différents de neutrons.



- Figure 32 -

Ces auteurs constatent, tout d'abord, pour des flux croissants de neutrons une augmentation de courant critique qui atteint un maximum et qui décroît assez vite par la suite.

On constate également (44) que le gain obtenu dans les performances du matériau irradié sont fonction de la nature du matériau. C'est ainsi que les matériaux qui transportent un courant relativement faible avant l'irradiation sont plus sensibles aux effets de l'irradiation que les matériaux qui transportent dans les mêmes conditions un courant plus élevé.

Lors d'expériences d'irradiation avec des protons de 3 Mev sur des fils de Nb_3Sn (51), on constate également un maximum de courant critique pour un flux de 3 x 10^6 e/cm^2.

II - LES EFFETS DE L'IRRADIATION (création des défauts) (52)(53)

Nous allons tout d'abord examiner les défauts de réseau, comment ils sont crées, et enfin les défauts dûs à l'irradiation.

A) - Les défauts de réseau : on rencontre quatre types de défauts :

- les défauts ponctuels concentrés en une petite région du cristal.
- les dislocations,défauts concentrés le long d'une ligne.
- les défauts de surface, concentrés sur une surface.
- enfin si ces défauts occupent tout un volume du cristal : ce sont des défauts de volume.

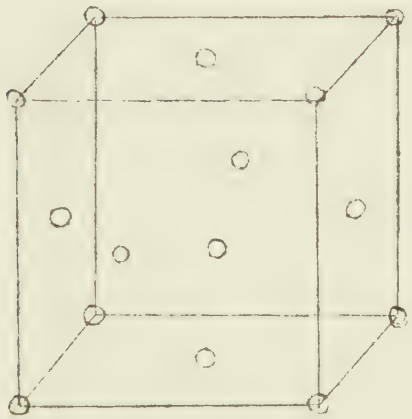
1°/ Les défauts ponctuels :

Le mieux connu de ces défauts est la lacune définie par l'absence d'un atome sur un site qui devrait être normalement occupé. L'origine principale de ce défaut est électronique. Dans le cas d'un métal, elle a pour origine l'interaction du gaz d'électrons libres, avec le potentiel de répulsion associé à la lacune. Cette énergie est de l'ordre de 1 eV pour un métal comme le cuivre.

Le deuxième type de défaut ponctuel est l'interstitiel, c'est un atome du cristal inséré en un site qui ne devrait pas être normalement occupé. L'étude élastique de ce défaut est relativement simple, elle consiste à creuser un petit trou sphérique dans un milieu infini, et à insérer une sphère dans ce trou. Si la sphère a le volume d'un volume atomique, l'énergie élastique emmagasinée par un tel défaut est grande, comparativement à l'énergie d'une lacune, elle est de l'ordre de 10 eV. C'est là un premier point important pour les défauts ponctuels,que cette différence d'énergie de formation entre celle de la lacune, et de l'interstitiel.

La configuration d'un interstitiel dans les métaux cubiques à faces centrées est la suivante : figure (33). Il consiste en deux atomes dans la direction 100 autour d'une lacune.

Enfin nous terminerons cette étude sur les défauts ponctuels en signalant leur mobilité (si un atome voisin d'une lacune acquiert une énergie suffisante, il peut sauter sur le site de la lacune).



- Figure 33 -

Pour les métaux cubiques à faces centrées, l'interstitiel est dissocié. Il consite en 2 atomes dans la direction (100) autour d'une lacune.

2°/ Le deuxième type de ce défaut est la dislocation :

Ce défaut est obtenu en coupant dans un solide quelconque, une surface limitée par une ligne L ; en déplaçant les deux lèvres de la surface l'une par rapport à l'autre d'un vecteur constant quelconque, appelé vecteur de Burgers et en remplissant de matière le trou ainsi formé par décollement. Il reste après cette opération une ligne d'inhomogénéité élastique, concentrée sur la bordure de la surface et qui par définition, s'appelle dislocation. La propriété essentielle de ces défauts est leur mobilité.

- Figure 34 -

Représentation d'un type
de dislocation

3°/ - Le troisième type de défaut :

Les défauts de surface : nous nous étendronspas sur ces défauts, car ils ont relativement peu d'importance dans l'effet de l'irradiation. Parmi ces défauts, citons la surface libre, la faute d'empilement due à une erreur dans la séquence des plans atomiques, les uns sur les autres, enfin le joint de grains.

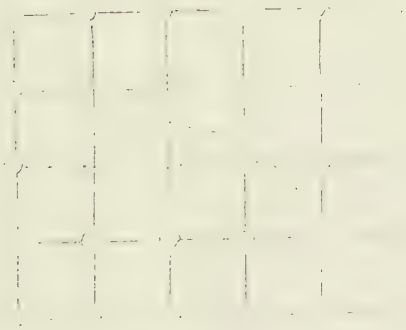
./...

4°/ Les défauts de volume

Parmi les défauts de volume possibles, nous pouvons citer les défauts d'ordre. Dans un alliage ordonné, on peut rencontrer des régions où l'alliage est désordonné. Un cas extrême de ce type de défaut est la zone amorphe, région d'un cristal à l'intérieur de laquelle les sites atomiques ont perdu toute périodicité dans l'espace. Les atomes forment sans doute une phase voisine de la phase liquide.

B) - Création des défauts

Lorsqu'un choc se produit dans un cristal entre une particule, chargée ou non, et un atome : l'atome est délogé par le choc et il va se reloger dans le réseau, c'est-à-dire en position probablement interstitielle. Il va de soi que le chocne pourra donner lieu à ce processus que si l'énergie fournie est suffisante,car l'atome heurtédoit se frayer passage entre plusieurs atomes du réseau. L'énergie minimale nécessaire est l'énergie de seuil, de l'ordre de 20 à 25 eV, très forte en comparaison de l'énergie des défauts.



- Figure 35 -

Schéma de la création d'une paire de Frenkel (lacune-interstitiel)due à l'ejection d'un atome hors de son site normal dans un réseau plan.

./...

Si l'atome en question n'a pas été chassé loin de son site d'origine, l'ensemble interstitiel-lacune n'est pas stable. Il risque d'y avoir recombinaison immédiate des deux défauts et restitution d'un cristal parfait. Si l'atome a été chassé loin,il va de soi que l'intéraction entre lacune et interstitiel est devenue nulle. Il existe donc autour de chaque défaut ponctuel une surface, telle qu'à l'intérieur il y ait recombinaison

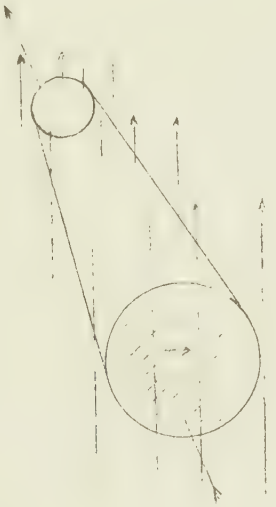
C) - Défauts d'irradiation

On rencontre les paires lacune-interstitiel précédemment cités. Nous avons signalé la mobilité des défauts ponctuels ; ces défauts en migrant, se rassemblent et forment des agglomérats, des bilacunes, des biinterstitiels, des trilacunes etc ...

Si l'agglomération continue, si le nombre de défauts est suffisant, ces défauts ponctuels auront tendance à se rassembler dans des plans denses, et nous aurons formation de boucles de dislocations lacunaires ou interstitielles.

III - EFFET DE L'IRRADIATION SUR LES SUPRACONDUCTEURS : (57-63)

Si l'on fait circuler un courant le long d'un cylindre supraconducteur homogène soumis à un champ perpendiculaire, il y aura production d'une force de Laplace



- Figure 36 -

./...

Cette force tendra à déplacer les lignes de flux, par suite, il y aura dissipation d'énergie, ce qui signifie que l'état mixte, défini dans la première partie, n'est pas un état de résistivité rigoureusement nulle. Ainsi, cette théorie laisse prévoir qu'un supraconducteur homogène, réversible, du type II, possédant une courbe d'aimantation représentée dans la figure (2b), ne transportera que des courants critiques très bas. Si, par contre, le matériau supraconducteur possède une structure très hétérogène, due à des défauts du réseau, l'expérience montre que ce matériau peut supporter des valeurs de courant critique beaucoup plus élevées.

Anderson et Kim supposent que les défauts du réseau sont capables d'exercer sur les lignes de tourbillon une force pouvant s'opposer à celle de Laplace. Les lignes de force seront alors piégées ou ancrées, et le courant pourra circuler à travers le supraconducteur sans résistance appréciable. Pour de tels supraconducteurs, Kim a proposé le nom de supraconducteurs de "troisième espèce".

Si on applique un champ parallèlement à l'échantillon, le courant critique devrait être important, le courant n'exerçant pas, dans ce cas, d'action sur les lignes de flux. L'expérience vérifie cette hypothèse : dans le cas d'un supraconducteur homogène de type II, le courant critique se trouve augmenté d'un millier de fois si le champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe subit une rotation, de manière à l'amener dans une direction parallèle à cet axe.

La résistance au mouvement des lignes de flux aura, non seulement pour effet une augmentation de I_c, mais aussi une courbe d'aimantation différente de celle de la figure (2b). Les défauts du réseau auront pour effet :

- d'une part, de s'opposer à la pénétration des lignes de flux lorsque le champ augmente, il en résulte une courbe d'aimantation en dessus de la courbe d'équilibre.

- d'autre part, de s'opposer au départ des lignes de flux lorsque le champ diminue, ce qui se traduit par une courbe en dessous de la courbe d'équilibre.

L'hystérésis qui en résulte est une mesure de la résistance au mouvement des lignes de flux et, par suite, des courants critiques dans l'état mixte.

- C H A P I T R E II -

-:-:-:-:-

ELABORATION DE FILS (54) (55)

Nous nous proposons d'élaborer des fils de Nb_3Sn, V_3Ga, V_3Si, V_3Ge selon le procédé de Kunzler décrit ci-dessous. Ces fils sont destinés à être irradiés sur l'accélérateur du C.E.A. de Limeil. Nous avons choisi ce procédé d'élaboration de fils plutôt qu'un dépôt d'étain,de gallium, de silicium, et de germanium sur un fil de niobium ou de vanadium (dépôt effectué soit par évaporation sous vide, soit par immersion dans un bain fondu suivi d'un traitement thermique de diffusion), car les fils obtenus suivant le procédé de Kunzler sont de manipulation beaucoup moins délicate d'une part, et d'autre part le cuivrage et le soudage pour assurer les contacts sont beaucoup plus aisés.

I - ELABORATION DES FILS SELON LA METHODE DE KUNZLER :

Nous disposons de tubes de niobium de 6 mm de diamètre extérieur et 3,5 mm de diamètre intérieur et de tubes de vanadium ayant sensiblement les mêmes côtes.

./...

.../.

Le tube de niobium est du tube recuit; on attaque dans un premier temps la pellicule d'oxyde de niobium formée à l'intérieur du tube lors de son tréfilage dans un bain contenant en volume 20% HF, 40% HNO_3 et 40% H_2SO_4. L'une des extrémités du tube est fermée à l'aide d'une tige en niobium, on introduit dans ce tube le mélange des métaux en poudre en proportion stoechiométrique (3Nb, 1 Sn). Le mélange est comprimé et le tube est refermé à son extrémité libre par une autre tige de niobium.

En ce qui concerne le tube de vanadium, celui-ci étant écroui, nous devons lui faire subir un traitement thermique de quelques heures à une température voisine de 600° C. Le tube de vanadium est placé dans un tube en quartz, scellé sous vide afin d'éviter la contamination par les huiles du groupe de pompage du four. Le tube, avant et après recuit, est placé dans un bain d'acide nitrique dilué à 50% en volume, ceci afin d'éliminer la couche d'oxyde.

Le tube est enfin garni des couples de métaux en poudre

vanadium silicium

vanadium germanium

vanadium gallium

suivant les proportions stoechiometriques (3V : 1 x).

Le tube est placé dans un tube en cuivre de diamètre exterieur 6,5mm et de diamètre intérieur 10mm, l'ensemble est alors réduit par passage dans le jeu de cannelures d'un laminoir jusqu'à un diamètre de 6,5mm. L'ensemble, placé de nouveau dans un tube en cuivre de même diamètre que le précédent, est amené à un diamètre de 6,5mm. On répète cette opération une troisième fois et l'on poursuit l'étirage jusqu'à un diamètre de 5/10 mm du fil de niobium ou de vanadium. Nous avons préféré répéter cette opération trois fois, que d'utiliser un tube de cuivre de diamètre superieur ; en effet, on facilite ainsi le dénudage du fil de sa couche de cuivre (dénudage rendu nécessaire par la température du traitement thermique qui se situe à une température bien supérieure à la température de fusion du cuivre).

./...

En ce qui concerne l'élaboration de fils V/V_3Ga, la méthode décrite s'applique,à la différence près que le tube puis les extrémités du fil sont plongés à chaque passe dans de l'azote liquide, afin d'éviter les pertes en gallium. Nous avons rencontré de nombreuses difficultés dans l'élaboration de ces fils. Bien que le fil soit refroidi comme on l'a indiqué précédemment, l'élévation de température lors du tréfilage est assez importante pour fondre localement le gallium.

Ce métal présente une forte augmentation de volume à la solidification ce qui entraîne l'éclatement du tube de vanadium.

II - TRAITEMENT THERMIQUE :

Le fil ainsi obtenu est coupé en petites longueurs d'une trentaine de centimètres environ. Chaque morceau est mis en forme d'épingle à cheveux, puis placé dans un tube en quartz que l'on scelle sous vide. Le fil est préalablement aplati à ses deux extrémités,par passage dans les cylindres d'un laminoir, ceci afin de réduire la perte par vaporisation des métaux les plus volatils et par suite de pouvoir maintenir la concentration initiale des métaux.

La température et la durée du traitement thermique sont variables suivant les cas :

pour Nb_3Sn	température : 975°C	durée : 16 h
pour V_3Si	1100	36 h
pour V_3Ga	1100	36 h
pour V_3Ge	1100	36 h

./...

Une partie des échantillons ainsi obtenus est cuivrée aux deux extrémités dans un bain contenant du sulfate de cuivre, de l'acide sulfurique et du nitrate d'ammonium. Ces échantillons sont soumis à des mesures de supraconductivité (courbe $I_c = f(B)$, une autre partie est envoyée pour irradiation sur l'accélérateur de Limeil. Les échantillons irradiés sont cuivrés et soumis à des mesures de supraconductivité.

- C H A P I T R E III -

-:-:-:-

MESURES DES CARACTERISTIQUES CRITIQUES DES ECHANTILLONS FILIFORMES (56)

Mesures des caractéristiques critiques ($I_c = f(B)$)

Nous nous proposons de mesurer les caractéristiques critiques $I_c = f(B)$ des fils précédemment élaborés (Nb_3Sn, V_3Ga, V_3Si, V_3Ge) avant et après irradiation et ceci en champ perpendiculaire au courant.

I - PRINCIPE DE LA MESURE

Nous mesurerons les champs critiques de nos échantillons en détectant la transition résistive état supraconducteur, état normal, transition provoquée par application d'un champ magnétique supérieur au champ critique. Les alliages supraconducteurs présentant d'autant plus d'intérêt que leur champ critique est élevé, nous devons pouvoir soumettre l'échantillon étudié à un champ magnétique très intense : jusqu'à 10 teslas au moins. Pour ces mesures en fonction des moyens dont dispose le laboratoire, nous avons utilisé un champ magnétique pulsé (temps de montée situé entre 220 et 250 µs).

./...

II - REALISATION :

Les échantillons (trois), en forme d'épingle à cheveux sont placés sur un mandrin en plastique. Ce mandrin est lui-même placé à l'intérieur de la bobine productrice du champ. Le champ est obtenu par décharge d'une batterie de condensateurs dans un solénoïde en cuivre de faible dimension, immergé dans l'hélium liquide. La batterie de condensateurs est reliée à la bobine par l'intermédiaire d'un ignitron spécial jouant le rôle d'interrupteur.

L'échantillon est parcouru par un courant constant fourni par une batterie d'accumulateurs et pouvant débiter, lorsque l'échantillon est à l'état supraconducteur, une cinquantaine d'ampères. Tant que le champ magnétique appliqué est inférieur au champ critique de l'échantillon, la tension relevée aux bornes de celui-ci est nulle. Lorsque le champ atteint le seuil critique, l'échantillon passe de l'état supraconducteur, à l'état normal. On détecte alors une tension non nulle qui est envoyée sur un oscilloscope à double entrée . Sur le deuxième amplificateur vertical, on introduit, une tension proportionnelle au champ magnétique régnant dans la bobine. Cette tension est obtenue par intégration du signal donné par une petite bobine de mesure, placée dans le solénoïde du champ. La photographie prise à l'instant de la décharge permet la mesure du champ critique correspondant à la valeur initialement choisie pour l'intensité parcourant l'échantillon.

Bien entendu, ce type de mesures en champ pulsé présente de sérieux inconvénients par rapport aux mêmes mesures effectuées en régime continu. Les résultats sont en effet moins précis (inconvénients lorsqu'il s'agit de comparer les caractéristiques critiques de fils non irradiés ou irradiés, pendant des temps différents) et parfois les résultats sont d'interprétation délicate.

- C H A P I T R E IV -

-:-:-:-

RESULTATS

Le diamètre du faisceau au niveau des échantillons est de 1 cm environ. Pour une surface de 0,8 cm^2 de faisceau, le flux d'électrons est de 42.10^3 électrons par seconde. Nous avons testé quatre échantillons de Nb_3Sn.

- Le premier non irradié.
- Le second irradié pendant 6 minutes, ce qui correspond à un flux ϕ_1 de 19 x 10^6 électrons/cm^2.
- Le troisième échantillon a été irradié pendant 60 minutes, ce qui correspond à un flux ϕ_2 de 19 x 10^7 électrons/cm^2.
- Enfin le quatrième a été irradié pendant 10 heures, ce qui correspond à un flux de 19 x 10^8 électrons/cm^2

./...

L'énergie des électrons est de 20 Mev environ. Le cuivrage de tous ces échantillons a été réalisé simultanément dans le même bain, afin d'éviter les erreurs possibles dues aux contacts ; on devra noter cependant qu'au dessus de 40 ampères, les résultats peuvent être faussés en raison de l'échauffement provoqué au niveau des contacts.

Les résultat rapportés page (109) portent uniquement sur des fils de Nb_3Sn. Les fils de V_3Ga, V_3Ge, V_3Si n'ont pu être testés faute de temps. Nous pouvons constaté sur les courbes rassemblées page (109) que l'intensité critique des échantillons passe par un maximum pour des valeurs du flux comprises entre 19 x 10^7 électrons/cm^2 et 19 x 10^8 électrons/cm^2, nous n'avons pas pu préciser la valeur exacte de ce maximum pour la même raison que précédemment.

La diminution de courant critique pour des temps d'irradiation prolongés peut être expliquée de la manière suivante: comme nous l'avons vu précédemment au chapitre (I), un flux assez important de particules peut entraîner un chevauchement et l'agglomération des défauts dont le nombre diminue par suite. La conséquence de ce phénomène est que les fluxoïds ne seront plus convenablement piégés en énergie.

Enfin, nous signalerons que pour des échantillons non irradiés la température de transition est de 18,1° K, tandis que pour des échantillons irradiés pendant 60 minutes, cette température est de 17,8° K.

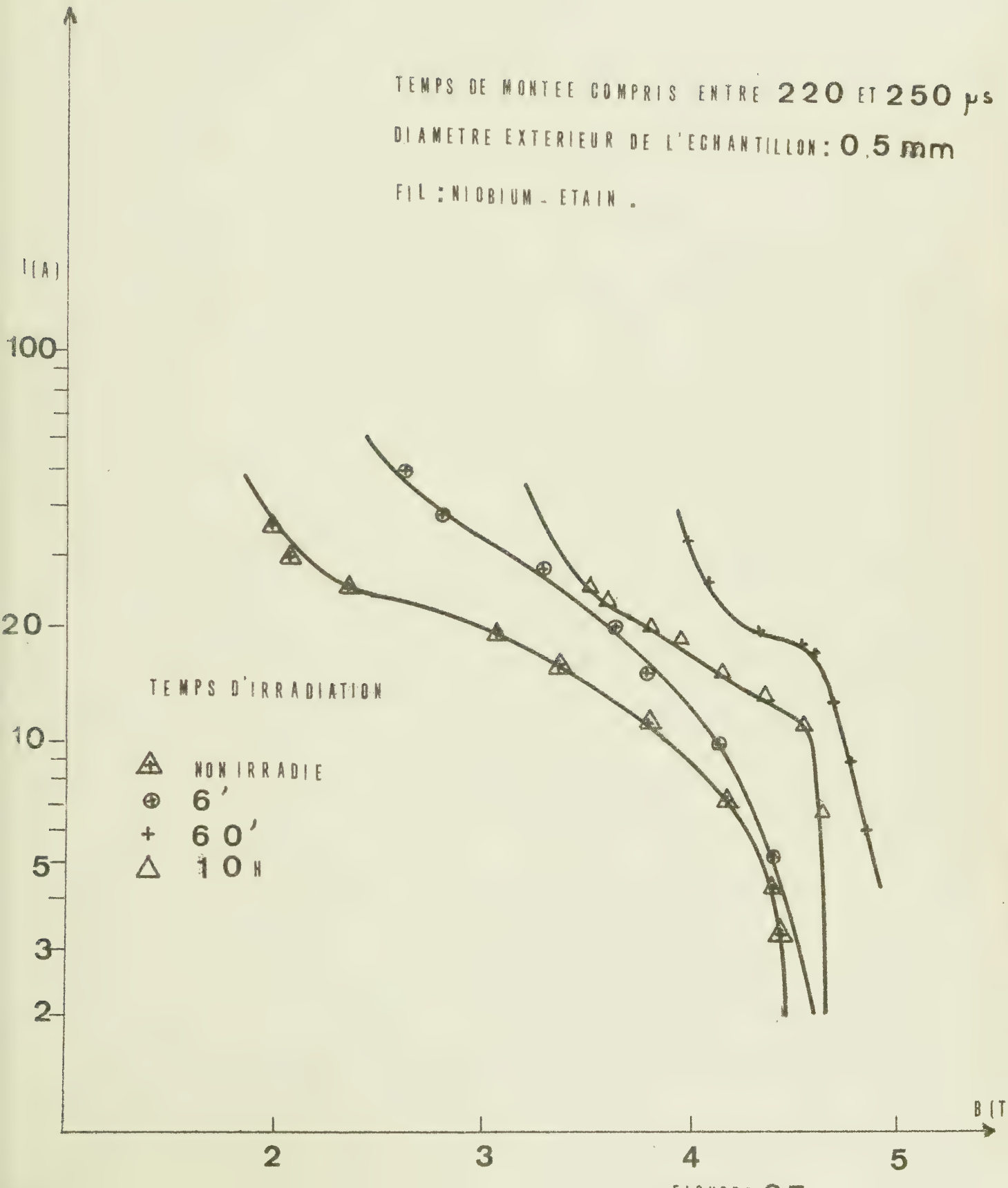

TEMPS DE MONTEE COMPRIS ENTRE 220 ET 250 µs
DIAMETRE EXTERIEUR DE L'ECHANTILLON : 0,5 mm
FIL : NIOBIUM - ETAIN .
I (A)
100
20
10
5
3
2
TEMPS D'IRRADIATION
NON IRRADIE
6'
60'
10 H
B (T)
2
3
4
5

FIGURE : 37

- C O N C L U S I O N -

-:-:-:-

L'étude du diagramme d'équilibre du système vanadium-gallium, nous a permis de conclure à l'existence de cinq phases : V_3Ga, V_2Ga_5, V_6Ga_5, V_6Ga_7 et $V\,Ga_8$ et de préciser le domaine d'existence de ces phases. La température de transition de V_3Ga est maximale pour un alliage contenant 25 at % de gallium : elle se situe à 14,1° K ou 14,3°K, suivant que les mesures ont été effectuées par la méthode magnétique ou par la méthode résistive.

Dans le cas des composés ternaires V_3Si_x, Ge_{1-x}, $V_3Si_x\,Ga_{1-x}$, $V_3Ga_x\,Ge_{1-x}$, nous n'avons pas noté d'augmentation de la température de transition en substituant :

- le germanium au silicium dans le composé V_3Si.
- le gallium au silicium dans le composé V_3Si.
- le germanium au gallium dans le composé V_3Ga.

Les résultats de nos mesures de résistivité sur l'alliage Nb_3Sn concordent sensiblement avec ceux obtenus par Woodard et Gody (41)

./...

Les mesures effectuées sur les alliages V_3Si, V_3Ga et V_3Ge nous ont montré que ces composés suivaient une loi de variation de la résistivité en fonction de la température analogue à celle proposée pour Nb_3Sn. Le modèle de Mott et Wilson s'est révélé peu satisfaisant lors de son application à ces composés.

Enfin l'irradiation de fils de Nb_3Sn par des électrons de 20 Mev, nous a permis de vérifier que le champ critique de tels composés pouvait être notablement augmenté en créant dans le réseau un certain pourcentage de défauts. Cet effet est limité pour des flux importants d'électrons ; à partir d'une certaine valeur du flux, les caractéristiques critiques diminuent.

B I B L I O G R A P H I E

-:-:-:-

	Auteurs	Ouvrages	Tome	Page	Année
(1)	J. BABISKIN P.G. SIEBENMANN G. OTTO E. SAUR	Zeit-für Physik	180	483	1964
(2)	C. MULLER G. OTTO E. SAUR	Z. Naturforschg	19 a	539	1963
(3)	G. OTTO E. SAUR	Physics Letters	4 n°5		1963
(4)	E.M. SAVITSKII Ch.V. KOPETSKII	Russian Journal of Inorganic Chemistry	5 n°11		1960
(5)	F. et H. LONDON	Proc. Roy. Society Physica	149 A 2	71 341	1935 1935
(6)	A.B. PIPPARD	Proc. Roy. Soc.	216 A	547	1953
(7)	V.L. GINZBURG L.D. LANDAU	Phys. Abh. Sov. Un.	1	7	1958
(8)	GORTER CASIMIR	Physica	1	306	1934
(9)	E.A. LYNTON	La Supraconductivité Monographies (Dunod)			1964
(10)	A.A. ABRIKOSOV	Soviet Physics-JETP	5	1174	1957
(11)	J. BARDEEN L.N. COOPER J.R. SCHRIEFFER	Phys. Rev.	108	1175	1957

B I B L I O G R A P H I E (suite)

-:-:-:-:-

	Auteurs	Ouvrages	Tome	Page	Année
(12)	P. MOREL P.W. ANDERSON	Phys. Rev.	125	1263	1962
(13)	J.M. ZIMAN	Phys. Rev. Letters	8	269	1962
(14)	B.T. MATTHIAS	Prog. Low. Temp. Phys. (North Holland Amsterdam)	11	138	1957
(15-p20)	C.A. REYNOLDS B. SERIN W.H. WRIGHT L.B. NESBITT	Phys. Rev.	78	487	1950
(16-p20)	B. SERIN C.A. REYNODS L.B. NESBITT	Phys. Rev.	78	813	1950
(17-p20)	C.A. REYNOLDS B. SERIN L.B. NESBIT	Phys. Rev.	84	691	1951
(18-p20)	T.H. GEBALLE B.T. MATTHIAS G.W. HULL Jr. et E. CORENZWIT	Phys. Rev. Letters	6	275	1961
(19-p20)	T.H GEBALLE B.T.MATTHIAS	I.B.M. J. Rescarch Develop	6	256	1962
(20-p20)	B.T. MATTHIAS T.H. GEBALLE E. CORENZWIT G.W. HULL	Phy. Rev.			1963
(14-p20)	B.T. MATTHIAS	Proc. Intern. Conf. Low temps. Phys.	septembre		1962
(15-p21)	W. de SORBO	Phys. Rev.	140 A	914	1965
(16-p21)	B.W. ROBERTS	C.E. Report	64 RL	3540 M	1964

B I B L I O G R A P H I E (suite)

-:-:-:-

Auteurs	Ouvrages	Tome	Page	Année
(17-p21) D.PINES	Phys. Rev.	109	280	1958
(18-p22) K.A. GSCHEIDNER Jr. et B.T. MATTHIAS	Electical and Magnetic Properties of the Rare Earth Metals, Their Alloysand compounds edited by E.V. Kleber		158	1961
(19-p22) J.G. DAUNT J.W. COBBLE	Phys. Rev.	92	507	1953
(20-p22) G. CHANIN E.A. LYNTON B. SERIN	Phys. Rev.	114	719	1959
(21) M.F. MERRIAM M.E. JENSEN	Bull am. Phys. Soc.	7	176	1962
(22-a) J.K. HULM R.D. BLAUCHER A. TAYLOR	Phys. Rev.	123	1569	1961
(22-b) J.D. LIVINGSTON H.W. SCHADLER	Progress in Matérials science	12 n°3		1964
(23) B.T. MATTHIAS	Phys. Rev.	92	874	1953
(24-p26) M.F. MERRIAM JENSEN	Bull. am. Phys. Soc.	7	176	1962
(24-p33) E.A. WOOD V.B. COMPTON B.T. MATTHIAS E. CORENZWIT	Acta Cryst.	11	604	1958
(25) H.J. LEVINSTEIN J.H. WERNICK C.D. CAPIO	J. Phys. Chem. Solids.	26	1111	1965
(26) W. KUNZ E. SAUR	Zeitschrift für Physik	189	401	1966

B I B L I O G R A P H I E (suite)

-:-:-:-

	Auteurs	Ouvrages	Tome	Page	Année
		Russian			
(27)	E.M. SAVITSKII P.I. KRIPYAKEVICH V.V. BARON Yu.V. EFIMOV	Journal of Inorganic Chemistry	9 n°5	631	1964
(28-a)	J.H.N. VAN VUCHT H.A. C.M. BRUNING H.C. DONKERSLOOT A.H. GOMES de MESQUITA	Philips Res. Repts.	19 n°5	407	1964
(28-b)	J.H.N. VAN VUCHT H.A. C.M. BRUNING H.C. DONKERSLOOT	Physics Letters	7 n°5	297	1963
(29)	KYOFI TACHIKAWA YOSHIAKI TANAKA	Japan J. Appl. Physics	5	834	1966
(30-a)	M.L. PICKLESIMER	O.R.N.L.	2296	13	1955
(30-b)	M.L. PICKLESIMER	Applied Physics Letters	1 n°3	64	1962
(31)	J. PUVINEL	Thèse de 3ème cycle Faculté des Sciences de Clermont			1969
(32)	K. SCHUBERT H. MEISSNER M. POTZOSHKE W. ROSSTEUCHTER E. STOLZ	Naturwiss.	49	57	1964
(33)	SCHUBERT et al.	Naturwiss.			
(34)	MATTHIAS B.T. T.H. GEBALLE E. CORENZWIT	Science	1956	645	1967

B I B L I O G R A P H I E (suite)

-:-:-:-:-

Auteurs	Ouvrages	Tome	Page	Année
(35) G. OTTO	Z. Physik	218	52	1969
(36) A.H. WILSON	Proc. Royal Soc.	167	580	1938
(37) N.F. MOTT	Proc. Phys. Soc.	47n°4	571	1935
(38) N.F. MOTT	Proc. Royal. Soc.	153	368	1936
(39) N.F. MOTT	Proc. Royal. Soc.	153	699	1936
(40) A. WICK	Thèse de 3ème cycle Faculté des Sciences de Clermont			1970
(41) D.W. WOODARD G. D. GODY	R.C.A. Review		393	1964
(42) R.J. ELLIOT	Phys. Rev.	94n°3	564	1954
(43) J.P. Mc EVOY R.F. DECELL R.L. NOVAK	Appl. Phys. Letters	4	43	1964
(44) P.S. SWARTZ H.R. HART R.L. FLEISCHER	Appl. Phys. Letters	4	71	1964
(45) G.W. CULLEN R.L. NOVAK	Appl. Phys. Letters	4	147	1964
(46) VON GUNTER LAUTZ HORST DIETER METASCH	At. Kl.	11	295	1966

	Auteurs	Ouvrages	Tome	Page	Année
(47)	G.W. CULLEN B.L. NOVAK	J. Appl. Phys.	37	3348	1966
(48)	R.H. KERNSHAN S.T. SEKULA	J. Appl. Phys.	38	4904	1967
(49)	E.L. KELLER H.T. COFFEY A. PATTERSON S.H. AULTLER	Appl. Phys. Letters	9	270	1966
(50)	H.T. COFFEY E.L. KELLER A. PATTERSON S.H. AUTLER	Phys. Rev.	155	355	1967
(51)	H.J. BODE K. WOHLLEBEN	Physics Letters	24 A	25	1967
(52)	D. BILLINGTON J.H. CRAWFORD	Radiation Dammage in solids, Princeton University Press			1961
(53)		Fragilité et Effets de l'Irradiation : 10ème Colloque de Métallurgie, Saclay	23-24 juin		1966
(54)	J.E. KUNZLER	Reviews of Modern Phys.	33 n°4	501	1961
(55)	J.E. KUNZLER E. BUCHLER F.S. HSU J.W. WERNICK	Phys. Rev. Letters	6	89	1961
(56)	G. FABRE	Thèse de 3ème cycle - Faculté des Sciences			1967
(57)	P.W. ANDERSON	Phys. Rev. Letters	9	309	1962
(58)	P.W. ANDERSON Y.B. KIM	Rev. Mpd Phys.	36	39	1963

B I B L I O G R A P H I E (suite)

-:-:-:-

Auteurs	Ouvrages	Tome	Page	Année
(59) J. SILOCOX R.W. ROLLINS	Appl. Phys. Letters	2	231	1963
(60) J. FRIEDEL P.G. de GENNES J. MATRICON	Appl. Phys. Letters	2	199	1963
(61) G.J. VAN GURP D.J. VAN OOIYEN	J. de Physique suppl.	7-8 C3	51	1966
(62) B.B. GOODMAN G. KUHN	J. de Physique	29	240	1967
(63) LIVINGSTON	Journal of Metals		698	1966

Série : D. T.

N° : 50

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 4 Mai 1970.

Le Doyen,

R. KOHLMULLER

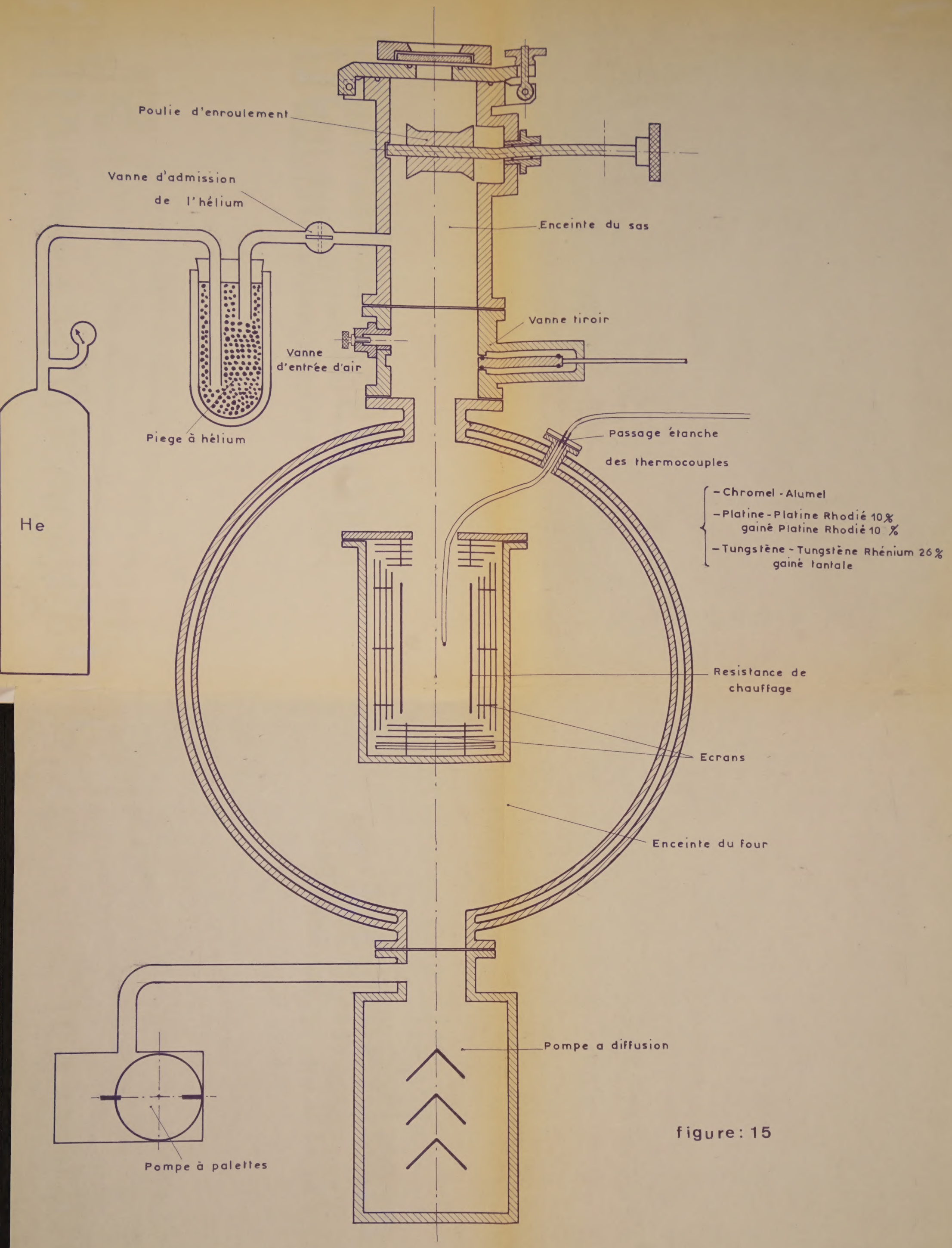

Poulie d'enroulement
Vanne d'admission
de l'hélium
Enceinte du sas
Vanne tiroir
Vanne
d'entrée d'air
Piege à hélium
He
Passage étanche
des thermocouples
- Chromel - Alumel
- Platine - Platine Rhodié 10 %
gainé Platine Rhodié 10 %
- Tungstène - Tungstène Rhénium 26 %
gainé tantale
Resistance de
chauffage
Ecrans
Enceinte du four
Pompe a diffusion
Pompe à palettes

figure: 15